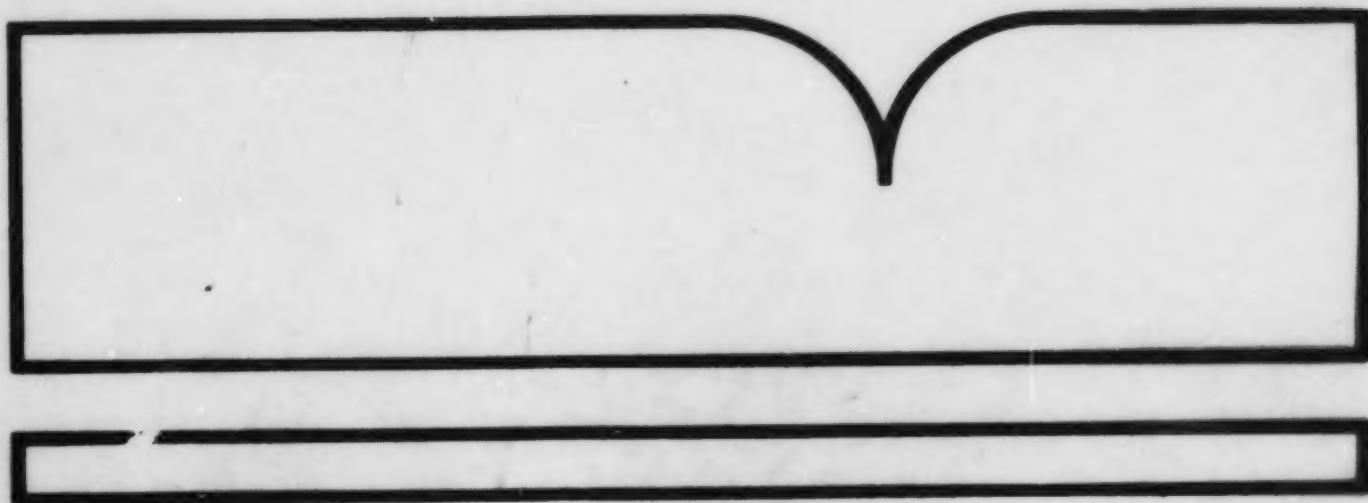


Pollution Atmospherique: Techniques de
Contrôle des Emissions d'Oxyde d'Azote en
Sources Fixes

NATO Committee on the Challenges of Modern
Society, Brussels (Belgium)

Oct 73



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

NTIS

TECHNICAL REPORT DATA
(Please read instructions on the reverse before completing)

1. REPORT NO. NATO-20		2.		3. RECIPIENT'S ACCESSION NO. PB82-240672	
4. TITLE AND SUBTITLE Techniques de contrôle des émissions d'oxyde d'azote en sources fixes				5. REPORT DATE Octobre 1973	
				6. PERFORMING ORGANIZATION CODE	
7. AUTHOR(S)				8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO.	
9. PERFORMING ORGANIZATION NAME AND ADDRESS Comité sur les Défis de la Société Moderne Committee on the Challenges of Modern Society				10. PROGRAM ELEMENT NO.	
				11. CONTRACT/GRANT NO.	
12. SPONSORING AGENCY NAME AND ADDRESS NATO (OTAN)				13. TYPE OF REPORT AND PERIOD COVERED	
				14. SPONSORING AGENCY CODE	
15. SUPPLEMENTARY NOTES					
16. ABSTRACT This document has been prepared to summarize the latest information on nitrogen oxide pollutants--their sources and methods of control. The term nitrogen oxide (NO_x) refers to two gaseous nitrogen oxides, nitric oxide (NO) and nitrogen peroxide (NO_2). These pollutants are created by the combustion of fossil combustibles or the fabrication and utilization of nitric acid. Mobile sources contribute more than 40% of all nitrogen oxide emissions produced by man in the United States. Approximately 40% of nitrogen oxide emitted by stationary installations is attributed to the production of electric energy. Other agricultural, commercial, household, industrial, and municipal sources are studied individually in this document. Methods of control against nitrogen oxide emissions can be classed in two broad categories; those reducing or preventing the formation of NO_x and those which extract NO_x from emitted gases. The former category applies particularly to the combustion of fossil combustibles, and implies a modification of the combustion process. The methods of the second category are applicable for both the combustion process and chemical treatments, but the best results have been obtained for exhaust gas by chemical treatments. The nature and the quantities of emissions produced by different types of treatments are discussed, and the methods of control of these emissions which have given satisfactory results are enumerated. Emission factors can be used to estimate the emissions for sources for which exact experiments are not possible. Emission factors for treatments of certain source-types are presented in Chapter 5. Tables, graphs, diagrams, extensive references.					
17. KEY WORDS AND DOCUMENT ANALYSIS					
a. DESCRIPTORS		b. IDENTIFIERS/OPEN ENDED TERMS		c. COSATI Field/Group	
Nitrogen Oxides Emission Sources (Stationary) Control Methods				EPA-68A	
18. DISTRIBUTION STATEMENT		19. SECURITY CLASS (This Report)		21. NO. OF PAGES 163	
		20. SECURITY CLASS (This page)		22. PRICE	

COMITE SUR LES DEFIS DE LA SOCIETE MODERNE

NATO CDSM



OTAN CCMS

PBB 2-240672

NATO-20

POLLUTION ATMOSPHERIQUE

Techniques de Contrôle des
Emissions d'Oxyde d'Azote
en Sources Fixes

N. 20

AIR POLLUTION

Control Techniques for
Nitrogen Oxide Emissions
from Stationary Sources

Committee On The Challenges Of Modern Society

REPRODUCED BY
NATIONAL TECHNICAL
INFORMATION SERVICE
U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
SPRINGFIELD, VA. 22161

TECHNIQUES DE CONTROLE DES EMISSIONS

D'OXYDE D'AZOTE EN SOURCES FIXES

Préparé pour le Comité
sur les Défis de la Société Moderne

O T A N

Octobre 1973

AUTRES PUBLICATIONS OTAN/CDSM SUR
LA CONTROLE DE LA POLLUTION DE L'AIR

Technical Report of the Conference on Low Pollution Power Systems
Development, N. 4

Proceedings of the Second Meeting of the Expert Panel on Air
Pollution Modeling, N. 5

Guide pour Evaluer la Qualité de l'Air (Révision) SO_x , TSP, CO, Hc,
 NO_x et Oxydants, N. 6*

Critères de Qualité de l'Air Relatifs aux Oxydes de Soufre, N. 7*

Critères de Qualité de l'Air Relatifs aux Particules de Matières, N. 8*

Critères de Qualité de l'Air Relatifs aux Oxydes de Carbone, N. 10*

Techniques de Contrôle des Polluants d'Oxyde de Soufre dans
l'Air, N. 12**

Techniques de Contrôle des Particules Polluantes de l'Air, N. 13**

Proceedings of the Third Meeting of the Expert Panel on Air Pollution
Modeling, N. 14

Critères de Qualité de l'Air pour les Oxydes d'Azote, N. 15**

Techniques de Contrôle des Emissions d'Oxyde de Carbone en Sources Fixes, N. 18**

Techniques de Contrôle des Emissions d'Hydrocarbures et de Solvants
Organiques en Sources Fixes, N. 19**

Proceedings of the Fourth Meeting of the Expert Panel on Air Pollution
Modeling, N. 30

* Peuvent également être obtenus en Langue Française.

** Version française disponible au printemps 1974.

Ces documents peuvent être obtenus auprès du Comité sur les Défis de la
Société Moderne, OTAN, 1110 Bruxelles, Belgique, ou auprès du Air Pollution
Technical Information Centre, Office of Air and Water Programs, Environ-
mental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711,
U.S.A. (version en anglais seulement).

TABLE DES MATIERES

RESUME	111
1. INTRODUCTION	1-1
2. INFORMATIONS DE BASE.....	2-1
2.1 DEFINITIONS	2-1
2.2 SOURCES PRINCIPALES.....	2-2
REFERENCES.....	2-3
3. SOURCES FIXES D'OXYDES D'AZOTE.....	3-1
3.1 PROCESSUS DE COMBUSTION A GRANDE ECHELLE DE COMBUSTIBLES FOSSILES....	3-10
3.1.1 Chaudières de Centrales Electriques.....	3-10
3.1.2 Moteurs Fixes.....	3-11
3.2 PROCESSUS DE COMBUSTION A PETITE ECHELLE	3-15
3.2.1 Chauffage Domestique et Commercial.....	3-15
3.2.2 Incinération et autres Procédés de Combustion.....	3-18
3.3 PROCEDES CHIMIQUES ET INDUSTRIELS.....	3-20
3.3.1. Fabrication d'Acide Nitrique.....	3-21
3.3.2 Utilisations de l'Acide Nitrique.....	3-27
3.3.2.1 Fabrication de Nitrate d'Ammonium.....	3-29
3.3.2.2. Oxydations organiques.....	3-30
3.3.2.3 Nitrations Organiques.....	3-31
3.3.2.4 Explosifs: Fabrication et Usages.....	3-40
3.3.2.5 Autres Usages de l'Acide Nitrique.....	3-45
3.3.3 Industries du Pétrole et du Gaz Naturel.....	3-49
3.3.4 Traitement Métallurgique	3-60
3.3.4.1 Production de Fer en Gueuse.....	3-60
3.3.4.2 Production d'Acier.....	3-61
3.3.5 Fours -- Ciment, Calcaire, Céramiques.....	3-67
3.3.6 Fabrication du Verre.....	3-74
3.3.7 Diverses Sources d'Emissions.....	3-77
3.3.7.1 Production de Fibres Réfractaires.....	3-77
3.3.7.2 Fours d'expansion de Perlite.....	3-79
3.3.7.3 Fours de Cuisson et de Séchage.....	3-79
3.3.7.4 Séchoirs par Dispersion.....	3-80
3.3.7.5 Opérations de Soudure.....	3-80
3.3.7.6 Précipitateurs Electrostatiques.....	3-80
3.3.7.7 Exposition Prolongée en Agriculture.....	3-81
REFERENCES	3-82
4. TECHNIQUES DE LUTTE ANTI-POLLUTION	4-1
4.1 MODIFICATION DU PROCESSUS DE COMBUSTION.....	4-1
4.1.1 Substitution de Combustible.....	4-4
4.1.2 Réduction de la Température de flamme.....	4-8
4.1.3 Combustion avec Faible Excès d'Air.....	4-11
4.1.4 Remise en Circulation des Gaz d'Echappement.....	4-16
4.1.5 Injection de Vapeur et d'Eau.....	4-17
4.1.6 Combustion à Deux Phases.....	4-19
4.1.7 Modifications de Brûleur.....	4-21
4.1.8 Combustion à Lit Fluidisé.....	4-25
4.1.9 Enrichissement en Oxygène.....	4-27
4.1.10 Centralisation de la Source d'Energie.....	4-27
4-1.11 Dernières Recherches.....	4-28

TABLE DES MATIERES (suite)

4.2	LAVAGE DES GAZ.....	4-29
4.2.1	Gaz de Cheminée.....	4-29
4.2.1.1	Processus de Lavage humide au Calcaire.....	4-30
4.2.1.2	Processus Reinluft au Carbone.....	4-34
4.2.1.3	Autres Techniques de Lavage des Gaz d'Echappement.....	4-34
4.2.2.	Gaz d'Echappement de Traitement Chimiques.....	4-35
4.2.2.1	Lavage Chaux/Calcaire.....	4-36
4.2.2.2	Lavage Caustique	4-36
4.2.2.3	Réduction Catalytique et Diminution.....	4-37
4.2.2.4	Autres Techniques de Lutte contre le NO _x , généralement Applicables.....	4-43
4.2.2.5	Techniques de Lutte contre le NO _x Applicables dans Certains Cas.....	4-45
	REFERENCES.....	4-48
5.	FACTEURS D'EMISSION POUR LES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE.....	5-1
	REFERENCE.....	5-6

AVANT-PROPOS

Ce document est un recueil d'informations sur les méthodes employées pour le contrôle des émissions d'oxyde d'azote. La compilation a été faite par la Commission d'Experts sur la Technologie de la Lutte Contre la Pollution de l'Air, le Comité sur les Défis de la Société Moderne, l'OTAN, pour une distribution dans les pays membres.

Le Président de la Commission d'Experts tient à mettre en relief les efforts des chercheurs des pays pilotes, de ceux des pays observateurs et de bien d'autres personnes qui ont participé à la préparation de ce document et de quatre volumes complémentaires: Control Techniques for Particulate Air Pollutants, (Techniques de Contrôle des Particules Polluantes de l'Air), Control Techniques for Carbon Monoxide Emissions from Stationary Sources, (Techniques de Contrôle des Emissions d'Oxyde de Carbone par des Sources Fixes), Control Techniques for Sulfur Oxide Air Pollutants, (Techniques de Contrôle des Polluants de l'Air Contenant de l'Oxyde Sulfureux), Control Techniques for Hydrocarbon and Organic Solvent Emissions from Stationary Sources (Techniques de Contrôle des Emissions d'Hydrocarbures et de Solvants Organiques par des Sources Fixes).

Nous devons remercier la Environmental Protection Agency aux Etats-Unis, qui nous a permis d'utiliser son document, Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources (Techniques de Contrôle des Emissions d'Oxydes d'Azote par des Sources Fixes), publié en 1970, et qui a servi de base à notre effort. Nous remercions tout particulièrement les représentants de cet organisme.

La contribution d'une équipe de chercheurs de la République Fédérale d'Allemagne, sous la direction du Dr. Dieter Hartmann a été importante.

Cette aide a été inestimable à la réussite de notre effort.

Il faut également citer l'équipe du "Research Triangle Institute",
"Research Triangle Park" Caroline du Nord, Etats-Unis, pour leurs
efforts dans les recherches de documents, écrits et travaux privés.

Enfin, nous remercions les secrétaires et autres personnels
techniques qui ont rendu l'effort de notre commission possible.

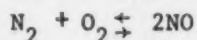
John R. Burchard, Ph.D.

Président de la Commission

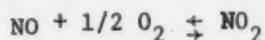
RESUME

Le terme oxydes d'azote (NO_x) se réfère à deux oxydes d'azote gazeux, l'oxyde nitrique (NO) et le peroxyde d'azote (NO_2). Ces polluants sont créés par la combustion de combustibles fossiles ou la fabrication et l'utilisation de l'acide nitrique.

Pendant la combustion de combustibles fossiles, de l'azote et de l'oxygène se combinent selon l'équation suivante :



L'oxyde nitrique réagit avec l'oxygène de la façon suivante :



SOURCES D'OXYDES D'AZOTE

Les sources mobiles, catégorie la plus importante de sources indépendantes, contribuent plus que 40 pour cent de toutes les émissions de NO_x produites par l'homme aux Etats-Unis. La production de courant électrique vient ensuite, produisant environ 20 pour cent des émissions de NO_x produites par l'homme. Approximativement 40 pour cent de NO_x émis par des installations stationnaires est attribué aux usines de production d'énergie électrique.

Aux Etats-Unis, environ 1 pour cent des émissions totales de NO_x produites par l'homme et dissipées dans l'atmosphère sont créées par les industries chimiques, en particulier celles traitant de la production et l'utilisation de l'acide nitrique.

Le Tableau 1 représente les émissions de NO_x , par source, estimées pour l'année 1970.

Tableau 1. RESUME DES EMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE AUX ETATS-UNIS EN 1970

Source	Gkg/an	Pourcentage de Total
Moyens de transport	<u>10,6</u>	<u>51,3</u>
a. Véhicules à moteur	8,3	39,9
1. Essence	7,1	34,2
2. Diesel	1,2	5,7
b. Avions	0,36	1,8
c. Chemins de Fer	0,09	0,4
d. Bateaux	0,18	0,9
e. Utilisation d'essence de moteur en dehors des voies de transport.	1,7	8,3
Combustion de combustibles par des Sources Fixes	<u>9,1</u>	<u>43,8</u>
a. Charbon	3,5	17,1
b. Mazout	1,2	5,7
c. Gaz Naturel	4,1	19,7
d. GPL et Kerosène	0,18	0,9
e. Bois	0,09	0,4
Traitements Industriels	<u>0,18</u>	<u>0,9</u>
Evacuation de Déchets Solides	<u>0,36</u>	<u>1,8</u>
Divers	<u>0,45</u>	<u>2,2</u>
a. Incendies de Forêts	0,18	0,9
b. Incendies de Structures	N	N
c. Rebut de Charbon	N	N
d. Agriculture	<u>0,27</u>	<u>1,3</u>
TOTAL	20,69	100,0

TECHNIQUES DE CONTROLE

Les méthodes de contrôle contre les émissions de NO_x peuvent être classées en deux grandes catégories : celles réduisant ou prévenant la formation de NO_x et celles qui extraient le NO_x des gaz émis. La première catégorie s'applique particulièrement à la combustion de combustibles fossiles, et implique généralement une modification du processus de combustion. Les méthodes de lutte de la seconde catégorie sont applicables à la fois pour le processus de combustion et les traitements chimiques, mais les meilleurs résultats ont été obtenus pour les gaz d'échappement des traitements chimiques.

Modification du Processus de Combustion

Dans la combustion de combustibles fossiles, les émissions de NO_x peuvent être réduites par l'utilisation d'un combustible moins riche en azote. L'utilisation d'énergie nucléaire pour la production d'énergie électrique est pensée prendre de plus en plus d'importance dans les années à venir. Aucun oxyde d'azote n'est émis puisqu'il n'y a pas combustion de combustibles fossiles.

La formation de NO_x dans un haut-fourneau ou une chaudière augmente à mesure que l'intensité de la chaleur augmente. Les émissions sont réduites si le taux d'échappement de chaleur peut être maintenu à un bas niveau.

Les opérations impliquant un faible excès d'air ont réduit les émissions de NO_x par les chaudières d'usines utilisant le mazout ou le gaz ; cette réduction était de 30 à 60 pour-cent, selon le pourcentage en excédent d'air, la configuration de la chaudière et le type de combustion.

Les résultats de laboratoire sur la technique de remise en circulation des gaz de fumée, montrent une réduction appréciable des émissions de NO_x ,

en particulier lorsque le système de combustion n'implique qu'un faible excès d'air ; cependant, les essais sur les émissions produites par les chaudières ne sont pas concluantes. Les gaz remis en circulation sont reconduits directement dans l'air de combustion.

Le contrôle de NO_x par injection de vapeur et d'eau est basé sur la diminution de la température maximum de la flamme et par la dilution des gaz de combustion.

La combustion en deux phases des chaudières à mazout et à vapeur a réduit les émissions de NO_x par les chaudières d'usines de traitement de 30 à 50 pour-cent. Une technique modifiée de combustion à deux phases, combinée à une combustion à faible excédent d'air, a réduit la concentration de NO_x dans le gaz des cuves émis par deux chaudières à gaz de centrales électriques, de 750 megawatts chacune, de 1500 à 175 particules par million (ppm).

De nouveaux types de brûleurs à formation réduite de NO_x par combustion interne sont actuellement à l'étude ou en cours de réalisation.

La combustion à lit fluidisé a permis de réduire les émissions de NO_x , mais les résultats obtenus en laboratoire n'ont pas encore été commercialement confirmés.

L'enrichissement en oxygène promet de réduire la formation de NO_x pendant la combustion, mais cette méthode nécessite de plus amples renseignements concernant les aspects financiers de sa mise en place.

Les besoins en chauffage industriel, commercial ou particulier contribuent à augmenter les concentrations moyennes de NO_x dans les zones urbaines. Ces besoins pourraient être pourvus par des centrales électriques possédant des moyens de contrôle des émissions de NO_x .

De récentes découvertes dans la lutte contre les émissions de NO_x à partir de traitements de combustion comprennent l'utilisation d'un champ électrique dans l'air de combustion, l'utilisation d'additifs combustibles

et, les traitements de "combustion totale", lesquels se font à températures suffisamment basses pour empêcher la formation de NO_x .

Lavage des Gaz

Les méthodes d'extraction du NO_x dans des gaz brûlés ont été plus ou moins heureuses ; elles comprennent le scrubbing humide par calcaire, le processus de carbonisation Reinluft, et les processus modifiés de chambres à plomb. D'autres techniques en cours d'étude comprennent la réduction sélective de NO_x par l'ammoniaque et l'oxydation catalytique par différents catalyseurs.

Les techniques qui ont été employées pour les gaz d'échappement de traitements chimiques comprennent le lavage à la chaux ou au calcaire, le lavage caustique et la réduction et la diminution catalytiques. Les techniques en cours d'essais pour le lavage des gaz d'échappement comprennent les cribles moléculaires, l'absorption dans l'acide, la sorption par des résines échangeuses d'ions, et l'incinération de NO_x .

FACTEURS D'EMISSION

Des facteurs d'émissions peuvent être utilisés pour estimer les émissions pour des sources pour lesquelles des essais précis dans les cuves ne sont pas possibles. Les facteurs d'émissions de traitements de certaines sources-types, sont présentés dans le Chapitre 5.

Les chiffres s'appliquant à la République Fédérale d'Allemagne sont indiqués par les initiales "BRD" (Bundes Republik Deutschland).

1. INTRODUCTION

Les oxydes d'azote dans l'air sont connus pour avoir bien des effets nuisibles sur la santé et le bien-être, et la réduction de ces émissions d'éléments polluants est de première importance dans tout programme efficace contre la pollution de l'air. Ce document a été préparé pour résumer les dernières informations sur les polluants d'air d'oxydes d'azote -- les sources et les méthodes de contrôle.

L'origine des oxydes d'azote est multiple, et les émissions varient d'une façon importante dans leurs caractéristiques physiques et chimiques. Les nombreuses sources de polluants de l'air, sources agricoles, commerciales, domestiques, industrielles et municipales, seront étudiées individuellement dans ce document. La nature et les quantités d'émissions produites par différents types de traitements seront discutées, et les méthodes de contrôle de ces émissions qui ont donné des résultats satisfaisants seront énumérées.

Les techniques de contrôle décrites dans cet ouvrage représentent un vaste champ d'informations provenant de nombreux domaines scientifiques et techniques. Les dispositifs, méthodes et principes ont été développés et utilisés pendant de nombreuses années, et de nombreuses leçons ont été tirées de leur application. Ce sont les techniques généralement applicables à l'énorme variété de problèmes de contrôle des émissions d'oxyde d'azote.

On présente un tableau des facteurs d'émissions à partir desquels les émissions provenant de différentes sources peuvent être estimées. Bien que ces facteurs soient normalement pour des sources sans système de contrôle, là où cela est applicable les facteurs d'émissions sont donnés pour des tyées représentatifs de contrôle.

2. INFORMATION DE BASE

2.1 DEFINITIONS

Les oxydes d'azote dans l'atmosphère sont connus pour participer à la formation de brouillard photochimique du type de celui de Los Angeles, du fait de complexes réactions avec les hydrocarbures et autres gaz polluants, sous l'action de la lumière solaire.

Deux oxydes d'azote sont importants dans l'atmosphère : l'oxyde nitrique (NO) et le peroxyde d'azote (NO₂). Cinq autres oxydes d'azote sont connus : NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ et N₂O₅. Les oxydes NO₃ et N₂O₄ sont trop instables pour subsister dans les conditions atmosphériques ; N₂O₃ et N₂O₅ sont respectivement des anhydrides d'acide nitreux et nitrique ; et N₂O, l'anesthésique connu sous le nom de "gaz hilarant", est un composé stable et peut supporter la combustion.

Le terme NO_x est généralement utilisé pour représenter les polluants gazeux NO₂ et NO, exprimés sous la forme NO₂. On sait que le NO est oxydé en NO₂ par les oxydants, y compris l'oxygène de l'air. Des précautions particulières doivent donc être prises pour la prise d'échantillon et l'analyse de NO, si l'on veut obtenir des résultats valides. Cette difficulté est à ce point sérieuse que l'on peut émettre des doutes sur la plupart des chiffres donnés dans les plus vieux ouvrages, le coefficient de NO à NO₂ pouvant ne pas être sûr.

L'oxyde nitreux (N₂O) est principalement formé par la décomposition de composés d'azote par les bactéries contenues dans le sol. Il a une concentration moyenne d'environ 0,25 ppm dans l'atmosphère¹. L'oxyde nitrique et le peroxyde d'azote sont créés sous des conditions de températures élevées, telles que pendant la combustion de combustibles fossiles, et en plus grandes quantités par différentes réactions biologiques naturelles (mais en concentrations basses). La plupart de NO_x créé par l'homme est de l'oxyde nitrique, lequel est oxydé par l'oxygène de l'air en peroxyde d'azote qui est plus toxique et

plus irritant, ou , encore plus aisément, par les hydrocarbures photochimiquement réactifs en présence de lumière solaire.

2.2 SOURCES PRINCIPALES

Les oxydes d'azote (NO_x) sont émis à la fois par des sources fixes et des sources mobiles ce qui, à l'échelle nationale, représente à peu près la même quantité. Ils sont produits en quantité appréciable si l'on considère la fixation d'azote dans les processus de combustion, mais non si l'on considère la proportion directe par rapport au contenu d'azote dans la quantité de combustibles fossiles brûlés.

Les sources fixes d'oxydes d'azote sont principalement des sources d'incinération de combustibles fossiles et, dans une moindre proportion, d'autres sources fixes industrielles. Le type de combustible, le fonctionnement et la conception de l'équipement, ainsi que d'autres différents facteurs, influent sur le niveau de NO_x émis par des sources individuelles, dans la mesure où les facteurs d'émission disponibles n'ont qu'une application grande et généralisée. Un certain nombre de techniques valables sont en train d'être mises au point pour le contrôle de ces émissions ; elles sont basées sur des principes visant à prévenir la formation de NO_x , soit sur des méthodes d'élimination du NO_x des cuves ou des gaz résiduels. Sauf dans le cas de quelques réactions chimiques apparaissant lorsque le seul constituant réactif contenu dans le gaz résiduel est le NO_x , les seules méthodes possibles semblent être celles qui lutteront simultanément contre les émissions d'oxydes d'azote et d'oxydes de soufre.

Les processus de non-combustion ne contribuent que faiblement aux émissions totales de NO_x ; ils peuvent pourtant représenter un sérieux risque local. La technologie de contrôle dans ce domaine a été le sujet de recherches intensives, particulièrement en ce qui concerne la fabrication et l'usage d'acide nitrique

impliquant l'utilisation de NO_2 comme matière première du processus. Des technologies de contrôle par modification du procédé de combustion lorsque le combustible utilisé est du mazout ou du gaz, sont actuellement appliquées, et cette méthode recommandée pour des applications et des mises au point ultérieures. Plusieurs autres techniques prometteuses dans le contrôle des émissions de NO_x par des sources fixes doivent cependant attendre les résultats de recherches et de mises au point complémentaires.

On estime qu'aux Etats-Unis en 1970, 20,69 Gkg d'oxydes d'azote ont été émis par des sources industrielles, commerciales et domestiques.² Le Tableau 2-1 montre la répartition de ce total, par source. La combustion fixe et le transport de combustible sont les sources les plus importantes d'oxydes d'azote.

Tableau 2-1 : EMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE PAR SOURCE, en 1970²

	Quantité (Gkg)	Pourcentage de Total
Transport	10,6	51,0
Combustion de combustible fixe	9,1	44,0
Traitements industriels	0,18	1,0
Evacuation des déchets	0,36	2,0
Divers	<u>0,45</u>	<u>2,0</u>
	20,69	100,0

REFERENCES

1. Goddy, R. M. et C.D. Walshaw. The Origin of Atmospheric Nitrous Oxide. Quart J. Roy. Meteorol. Soc. 79 (342) : 496-500, Octobre 1953.
2. OAP Data file of Nationwide Emissions, 1970. National Air Data Center, Applied Technology Division, Juillet 1972.

3. SOURCES FIXES D'OXYDES D'AZOTE

La pollution de l'air par les émissions d'oxyde d'azote (NO_x) devient de plus en plus importante à mesure que la population devient de plus en plus dense et impose une augmentation de combustion industrielle d'énergie.¹ Dans les zones urbaines des Etats-Unis, la concentration moyenne de NO_x est de 40 à 50 particules par milliard (ppb)², ce qui est beaucoup plus important que le niveau naturel de 1 ppb ; c'est cette différence qui entraîne la nécessité d'un contrôle. Les Normes de Qualité de l'Air pour le NO_x (calculées pour du NO_2)³ en BRD sont de $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le seuil limite de pollution atmosphérique et de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une longue exposition.

La Figure 3-1 et le Tableau 3-1 montrent la quantité totale de NO_x produite par l'homme et par des sources fixes ou mobiles, en 1968. (Les émissions par les sources mobiles sont longuement étudiées dans un autre document : AP-66 , Techniques de Contrôle des Emissions d'Oxyde de Carbone, d'Oxyde d'Azote et d'Hydrocarbures Provenant des Sources Mobiles.) (Control Techniques for Carbon Monoxide, Nitrogen Oxide, and Hydrocarbon Emissions from Mobile Sources.)

Les sources stationnaires n'impliquant pas de combustion -- principalement la fabrication et l'utilisation d'acide nitrique -- produisent souvent des émissions très concentrées, visibles, d'un rouge-brun, mais elles ne représentent qu'environ 1 pour-cent du total de NO_x .

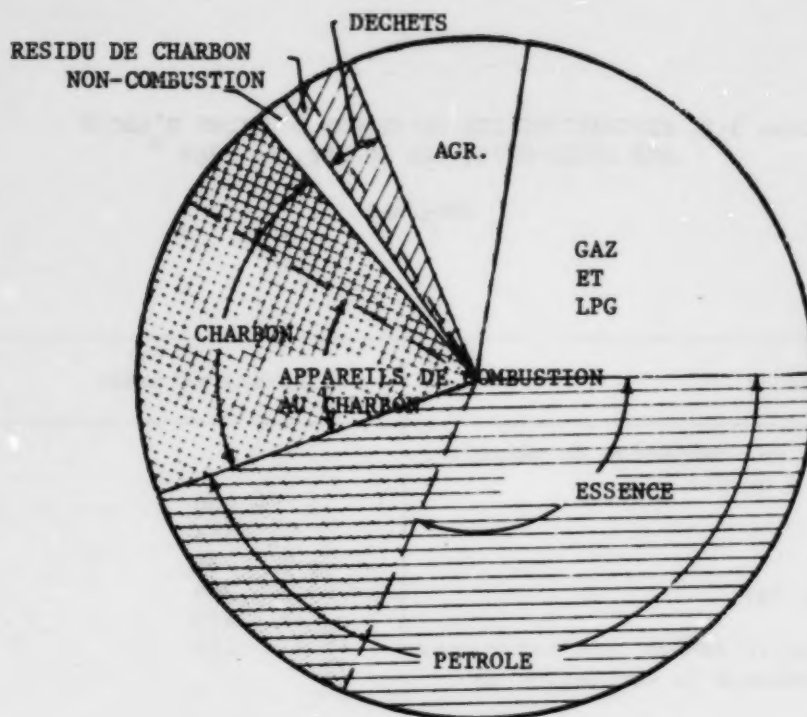
Les sources les plus importantes sont les usines de production d'énergie électrique et de combustion industrielle. La Figure 3-2 représente les émissions de NO_x estimées pour 1968 aux Etats-Unis, pour des sources fixes. Les émissions produites par le charbon, le mazout et le gaz utilisés dans des usines de production d'énergie ou des chaudières sont comparées dans le Tableau 3-2, et des facteurs d'émission moyens sont également donnés (valeur calorifique).

Ces valeurs varient très sensiblement selon les différents appareils (Section 5). Le charbon, à facteur d'émission élevé, compte pour environ 39 pour cent du total de NO_x émis par des installations fixes aux Etats-Unis, soit 18 pour-cent du total montré dans le Tableau 3-1. La seconde source la plus importante de NO_x est celle des compresseurs à gaz naturel utilisés dans les oléoducs de pétrole et de gaz -- ce qui est principalement une source non-urbaine (Section 5).

La Figure 3-3 représente les émissions totales d'oxydes d'azote (NO_2) estimées pour l'année 1970 en BRD, pour les sources fixes et mobiles.

La Figure 3-4 représente les émissions totales d'oxydes d'azote (NO_2) estimées pour l'année 1970 en BRD, pour des installations fixes.

Le NO présent dans l'atmosphère peut réagir avec l'oxygène pour former du peroxyde d'azote (NO_2). Le NO_2 éliminé de l'atmosphère par hydrolyse devient de l'acide nitrique, précipité en nitrates dans la pluie et la poussière. Le temps de résidence du NO_2 dans l'air n'est que de quelques jours⁴. Le cycle naturel de l'azote dans la croissance organique -- décomposition dans l'atmosphère et retour dans le sol comme fertilisant naturel -- produit une émission mondiale de NO_2 d'environ 455 Gkg/an⁵.



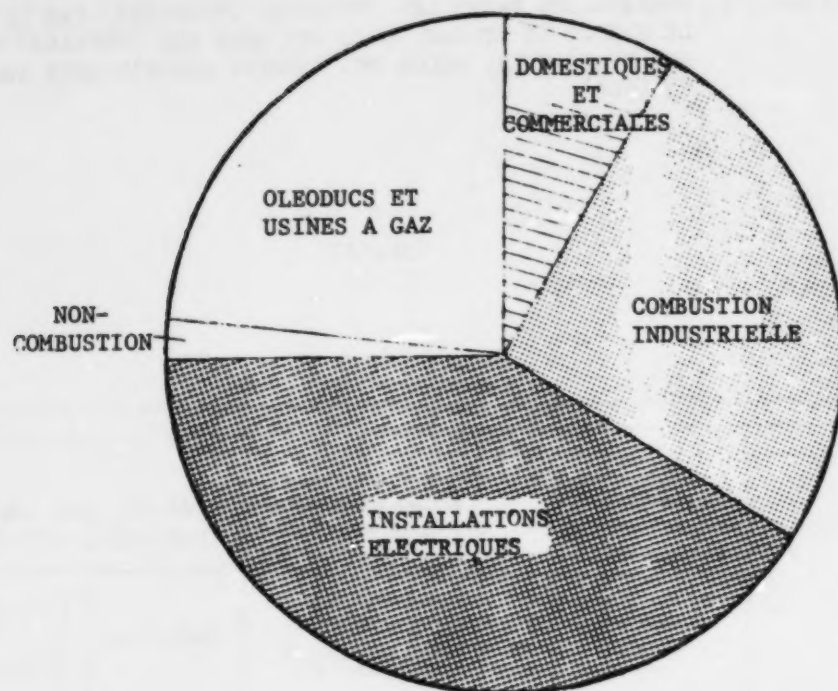
Type de Combustible	NO _x (Mkg)
Gaz et GPL	4 220
Pétrole	8 500
Auto/ Essence	6 000
Charbon	3 640
Appareil au charbon	2 700
Combustion de déchets	680
Rebuts de charbon	170
Non-combustion industrielle	180
Agriculture, bois, incendies de forêts.	1 680
Total pour les Etats-Unis.	18 800

Figure 3-1. Estimation des émissions totales d'oxydes d'azote par des sources fixes et mobiles, aux Etats-Unis, en 1968.

Tableau 3-1. ESTIMATIONS DES EMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE
AUX ETATS-UNIS, PAR SOURCE, en 1968³

(Mkg/an)

Source	Emissions estimées
Source mobile de combustion de pétrole	
Véhicules à moteur	
Essence	6 000
Diesel	546
Avions	36
Chemins de fer	364
Bateaux	273
Utilisation en dehors des autoroutes	273
Source stationnaire de combustion de combustible	
Charbon	3 640
Mazout	1 010
Gaz naturel	4 220
Bois	209
Déchets solides	
Incinération à ciel ouvert	410
Incinérateurs coniques	16
Incinérateurs municipaux	17
Incinérateurs sur place	63
Remblais de rebuts de charbon	173
Incendie de forêt	1 092
Combustion agricole	255
Incendie de structures	21
Traitements industriels	182
TOTAL	18 800



Type d'installation

NO_x (Mkg)

Installations électriques
Combustion industrielle
Oléoducs et usines à gaz
Domestiques et commerciales
Non-combustion

3 640
2 660
2 080
750
180

Total pour les E.U.

9 310

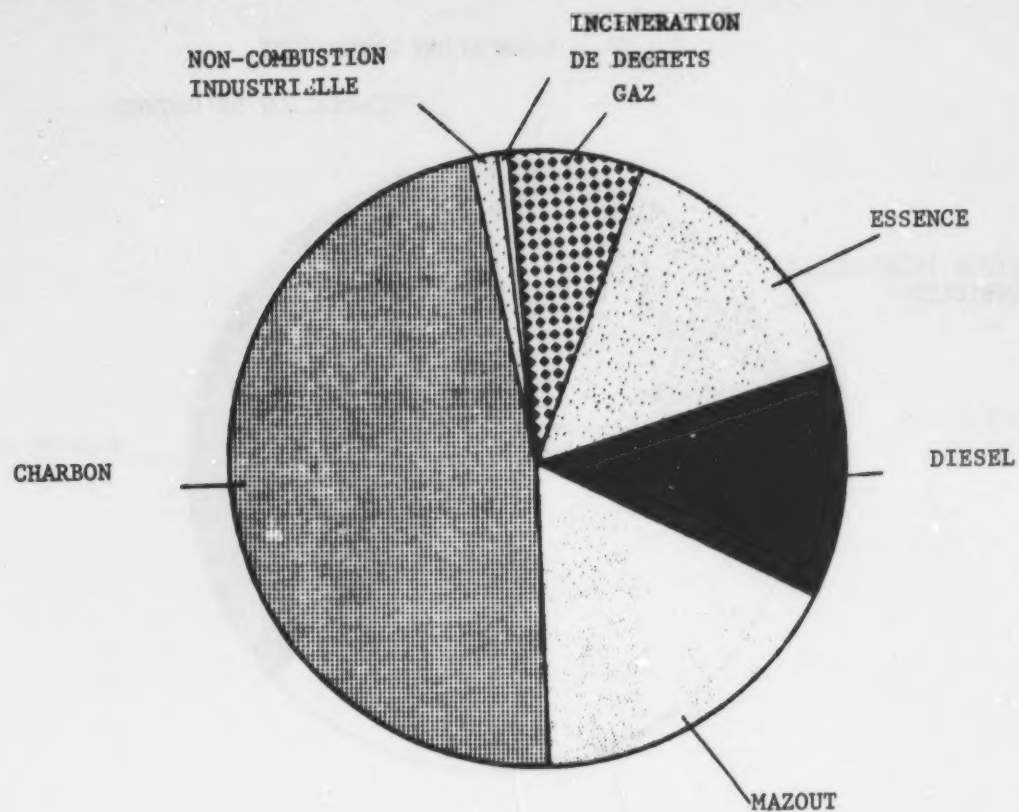
Figure 3-2. Estimation des émissions totales d'oxydes d'azote par des sources fixes, par type d'utilisation, pour l'année 1968, aux Etats-Unis.

Tableau 3-2. COMPARAISON ENTRE LES EMISSIONS PRODUITES PAR LE CHARBON, LE MAZOUT ET LE GAZ, UTILISES DANS DES INSTALLATIONS FIXES, AUX ETATS-UNIS, SELON DES VALEURS CALORIFIQUES EQUIVALENTES, EN 1968².

(pkg/J)

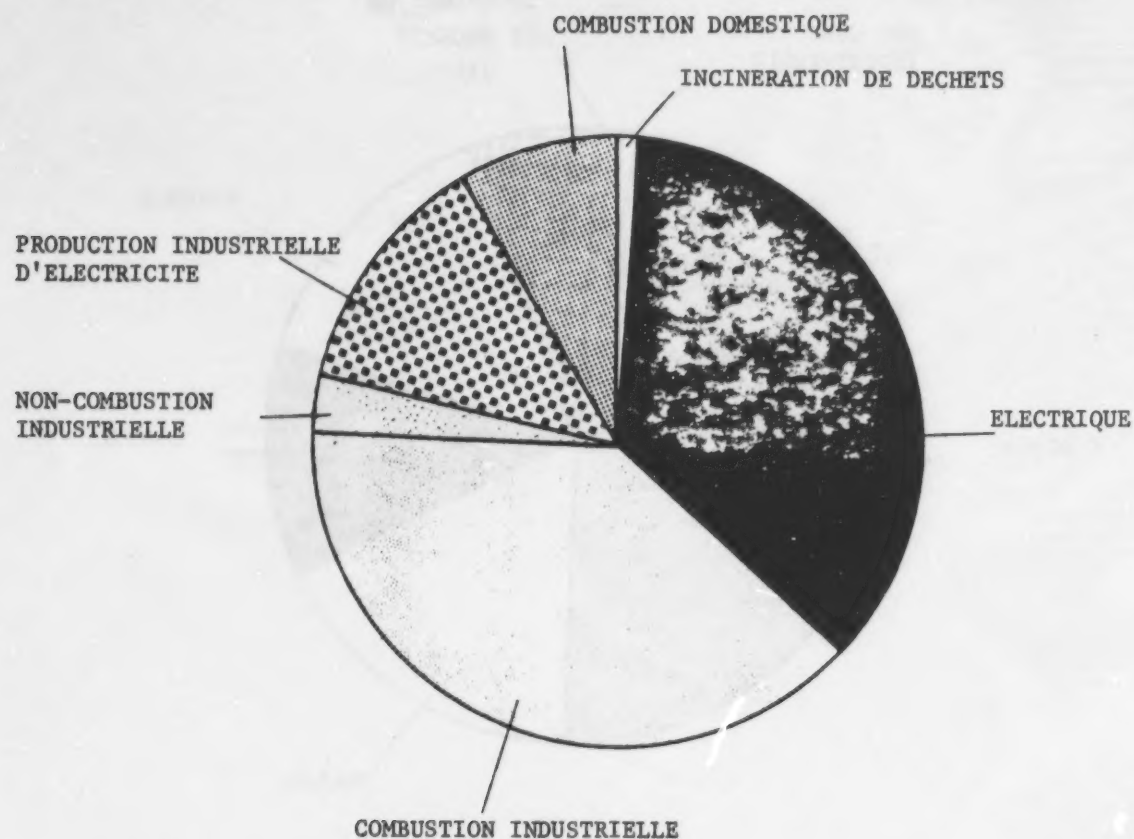
Combustible	Valeur Calorifique, équivalente	Emissions moyennes de NO _x par les chaudières et les centrales électriques		
		Domestiques et commerciales ^a	Industrie	Production d'électricité
Gaz naturel	39 MJ/m ³	47,7	88	160
Mazout	41 800 MJ/m ³	34,5-206	206	292
Charbon	27,6 MJ/kg	145	361,5	361,5

a. En BRD, le coefficient d'émission de NO_x dans les résidences chauffées au gaz est de 23 à 47 pkg/J ; pour le chauffage au charbon, il est de 1 kg/1000 kg de charbon.



Source	NO ₂ (Mkg)
Gaz	214
Pétrole	289
Essence	420
Diesel	359
Charbon	1 377
Non-combustion industrielle	177
Incineration de déchets	4
Total pour BRD	3 061

Figure 3-3. Estimation des émissions totales d'oxydes d'azote par des sources mobiles et fixes en BRD, en 1970.



Type d'installation

NO₂ (Mkg)

Installations électriques
 Combustion industrielle
 Non-combustion industrielle
 Production industrielle d'électricité
 Combustion domestique
 Incinération de déchets

780
 850
 120
 320
 120
 5

Total en BRD

2 195

Figure 3-4. Estimation des émissions totales d'oxydes d'azote par des sources stationnaires, en BRD, en 1970.

Tableau 3-3. TEMPS DE FORMATION DE NO DANS UN GAZ CONTENANT 75 POUR CENT D'AZOTE ET 3 POUR CENT D'OXYGENE⁶.

Température	Temps mis pour former 500-ppm de NO, s	Concentration de NO au stade d'équilibre, ppm
1 580	1 370	550
1 810	16,2	1 380
2 030	1,10	2 600
2 250	0,117	4 150

Tableau 3-4. MOTEURS FIXES A PISTONS ALTERNATIFS, AUX ETATS-UNIS, EN 1967

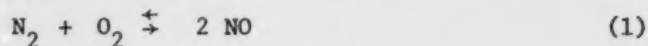
Type de moteur	Combustible	Pourcentage de Total ^a
Diesel à plein temps	Mazout liquide	15
Pétrole à deux temps	Liquide ou gaz	19
Gaz à étincelle d'allumage	Gaz	66

^a On estime que 85 pour cent de ces moteurs sont surchargés;⁷
environ 1 pour cent sont du type à chambre de pré-combustion.⁸

3.1 TRAITEMENTS DE COMBUSTION A GRANDE ECHELLE DE COMBUSTIBLES FOSSILES

3.1.1. Chaudières de Centrales Electriques

En ce qui concerne les sources de combustion, les principaux facteurs de formation de NO_x sont la température de flamme, la durée pendant laquelle les gaz de combustion sont maintenus à cette température et la quantité d'excès d'air dans la flamme. Lorsque des combustibles fossiles (gaz, charbon, huiles, pétrole) brûlent, une partie de l'oxygène (O_2) et de l'azote (N_2) contenus dans l'air se combinent :



Après un certain temps, la réaction parvient à un stade d'équilibre. La décomposition de NO est trop lente pour dissocier l'oxygène et l'azote dans les conditions ordinaires de réaction ; en conséquence, il persiste, ou "gèle", dans les produits de combustion qui s'échappent de la zone de haute température. Le Tableau 3-3 montre les effets de faibles changements de temps de résidence et de température sur la formation de NO.

Les émissions produites par les chaudières de centrales électriques utilisant des combustibles fossiles sont largement déterminées par la conception et le procédé de fonctionnement de l'équipement ; le type de combustion, l'espacement et la disposition des brûleurs, en particulier des gros brûleurs, sont des facteurs particulièrement importants (Section 4.1).

3.1.2. Moteurs Fixes

Les moteurs fixes peuvent être soit des moteurs à piston, classés plus loin dans le Tableau 3-4, ou des turbines à gaz. Les moteurs à piston ont une capacité nominale d'environ 52 200 MW -- à condition que les deux-tiers des moteurs soient à gaz, et que le taux de consommation de combustible soit de 67,5 nkg/J; cette estimation, basée sur la consommation de mazout distillé par des sources fixes "industrielles ou autres"⁹ est probablement faible car de nombreux gros moteurs diesel utilisent du mazout lourd, ce qui n'apparaît pas dans les chiffres concernant les distillats de carburant. Les moteurs à turbine à gaz ont une capacité totale estimée à 38 000 MW, et l'on suppose que 60 pour cent des turbines stationnaires mondiales sont réparties aux Etats-Unis, et que 90 pour cent opèrent au gaz naturel.

Les données sur les émissions de NO_x par des moteurs fixes sont montrées dans le Tableau 3-5. Les chiffres concernant les moteurs à piston sont basés sur des expériences dans lesquelles des moteurs relativement petits ont été employés (e.g. 150 kW), et l'on peut émettre quelques doutes concernant les extrapolations faites pour des moteurs plus grands. Cependant, ces chiffres peuvent être considérés valides comme indicateurs des effets de variantes de moteurs. Les données concernant les moteurs à turbine à gaz proviennent de turbo-réacteurs centrifuges. Si l'on se réfère à ces chiffres, les observations préliminaires suivantes peuvent être faites :

1. Le chargement par turbine d'un moteur à piston augmente la production de NO .
2. Un moteur à piston possédant une chambre de pré-combustion ne produit que le tiers environ du NO_x produit par un moteur diesel à injection directe, fonctionnant au gasoil.

3. Un moteur turbo-réacteur à gasoil produit environ un dixième de la production de NO_x par un moteur diesel à injection directe.

Le Tableau 3-6 est un résumé des données obtenues au cours d'essais sur deux gros moteurs diesel fixes à deux combustibles (gasoil et gaz). En ce qui concerne le moteur plus grand, la pression effective du dispositif de freinage (BMEP -- brake mean effective pressure) et la vitesse du moteur étaient plus faibles que celles du plus petit moteur, le rapport air-carburant était plus important que celui des moteurs diesel, dans les mêmes conditions de charge, et les émissions de particules étaient extrêmement basses. Les chiffres indiquent que les moteurs plus lents produisent des concentrations plus importantes de NO_x ; fait à prévoir étant donné le plus long temps de résidence des gaz à haute température dans les cylindres.

Les émissions de NO_x par un moteur turbo-réacteur à gaz sont environ égales à un dixième de celles d'un moteur diesel. Même en faisant une correction, du fait de la différence d'efficacité thermique (20 pour cent contre 30), une turbine à gaz n'émet qu'environ un sixième de NO_x par rapport à un moteur diesel. Des améliorations peuvent être entreprises si les frais -- non seulement les frais d'investissements mais les coûts d'exploitation, la rentabilité et autres facteurs de ce genre -- ne sont pas trop élevés.

Tableau 3-5. ESTIMATION CONCERNANT LA REPARTITION DES MOTEURS FIXES
AUX ETATS-UNIS, EN 1969^a.

Type de moteur	Surchargé	Combustible	Puissance Totale, MW	Référence	Emissions d'oxydes d'azote	
					NOx, kg/kg carburant	NO _x , Pkg/J
Moteur alternatif						
Diesel, chambre de pré-combustion	Oui	gasoil	522		(0,02) ^b	380 ^b
Diesel, chambre de pré-combustion	Non	gasoil	74	4	0,007-0,010	160-230
Diesel, injection directe	Oui	gasoil	10 400	5	0,07	1 630
Diesel, injection directe	Non	gasoil	1 490	4,5,6,7	0,021-0,047	510- 1 110
Moteur à gaz, allumage par étincelle	Oui	gaz	33 500		(0,16)	3 430
Moteur à gaz, allumage par étincelle	Non	gaz	6 000	8	0,084	1 710
Turbine à gaz						
turbo-réacteur	--	gasoil	3 700	9	0,008-0,01 ^b	40-130
turbo-réacteur	--	gaz	34 300		(0,004)	80 ^b

a. Les estimations portées entre parenthèses sont basées sur l'affirmation qu'une surcharge double les émissions de NO_x.

b. Les estimations sont basées sur l'affirmation que le gaz émet la même quantité de NO que le carburant de turbine. On peut émettre des doutes à ce sujet, et probablement en déduire des pénalisations pour le turbo-réacteur. Si le moteur à turbine répondait au combustible gazeux de la même façon que le moteur diesel, les émissions de NO_x seraient de l'ordre de 17,2 pkg/J, niveau très faible de pollution de l'air.

Tableau 3-6. RESUME DES ESSAIS DE PRISE D'ECHANTILLON A LA
SOURCE, POUR DES MOTEURS A DOUBLE COMBUSTIBLE
(GAZ ET DIESEL)

Carburant	Moteur 1		Moteur 2	
	Diesel No. 2	Gaz naturel	Diesel No. 2	Gaz naturel
Courant d'air Kg/s	4,70	3,90	2,50	2,30
Rapport air/combustible	35,6	31,5	33,0	34,6
Echappement, m ³ /sa	4,20	3,47	2,32	2,14
NO _x , kg/kg de carburant	0,074	0,075	0,066	0,038
NO _x , nkg/J	1,73	1,50	1,55	0,76
NO _x , ppm	1 375	1 544	1 251	746
Pourcentage de charge		77	80	
Puissance de freinage, kw		2,38	1,38	
Pression effective		724	1 103	
moyenne de freinage kN/m ²				
Vitesse du moteur, rpm		360		514

^a (101 kN/m²).

3.2. TRAITEMENTS DE COMBUSTION A PETITE ECHELLE

Les estimations concernant le total de NO_x produit aux Etats-Unis par des moteurs fixes (données dans le Tableau 3-5), indiquent qu'une grande partie des combustibles fossiles brûlés et des émissions de NO_x dégagées vont de pair avec des processus de combustion à petite échelle, pour le chauffage domestique et commercial, la disposition d'eau chaude, une grande variété d'incinérateurs, et la combustion de déchets solides. De plus importants utilisateurs de combustible que les installations publiques d'électricité, mais avec une combustion moins intense, ces petits procédés non industriels contribuent de façon très appréciable à la création de NO_x dans les zones urbaines.

3.2.1. Le Chauffage Domestique et Commercial

Environ 20 pour-cent des combustibles fossiles utilisés aux Etats-Unis pour la production d'énergie (excepté pour les transports) sont consommés pour le chauffage domestique et commercial. Annuellement, cela représente $13\,709 \times 10^{15} \text{ J}$ par rapport à $17\,613 \times 10^{15} \text{ J}$ consommé pour la production d'électricité par les installations électriques. ¹⁰

En BRD, environ 28 pour-cent des combustibles fossiles sont employés pour la production d'énergie (excepté les transports) nécessaire au chauffage domestique et commercial.

En 1970, cela représentait $2,3 \times 10^{18} \text{ J}$ par rapport au $1,8 \times 10^{18} \text{ J}$ consommé pour la production d'électricité par les centrales électriques ($0,8 \times 10^{18} \text{ J}$ consommé pour la production industrielle d'électricité excepté).

Parmi les 29 millions d'appareils de chauffage domestique, environ 18 millions utilisent le gaz, environ 10,7 millions utilisent le mazout, et seulement environ 0,3 millions utilisent le charbon.¹¹ Ces éléments, joints aux appareils de cuisine, représentent une consommation de combustible telle que celle indiquée dans le Tableau 3-7; le Tableau 3-8 donne la consommation des appareils à gaz. En BRD, la consommation de combustible pour le chauffage et la cuisine était, en 1970, celle indiquée par le Tableau 3-9.

La quantité de combustible utilisée pour les appareils ménagers (soit les chauffe-eau, les cuisinières, les réfrigérateurs à gaz, et séchoirs de vêtements) reste sensiblement constante tout au long de l'année, mais dans de nombreuses zones, les nécessités de chauffage augmentent au milieu de l'hiver de bien plus de 50 pour-cent, par rapport à la consommation totale de combustible fossile.

La contribution de NO_x par le chauffage domestique est indiquée par des chiffres pour la consommation selon les saisons, pendant la journée; ces chiffres sont donnés par le Continuous Air Monitoring Projects (CAMP) et d'autres sources; ils montrent une importante relation entre les émissions de peroxyde de soufre (SO_2) dans les zones urbaines et les besoins journaliers et annuels en chauffage domestique.¹³⁻¹⁵

Les émissions gaseuses par des appareils domestiques s'échappent près du sol, et, selon des données fournies par le CAMP et d'autres recherches, les gaz de cheminée ne se dispersent que faiblement. Cela veut dire qu'une certaine quantité de NO_x produite par cette source a un effet très nuisible sur l'air ambiant, en particulier dans des conditions défavorables telles que la stagnation ou le rabattement de fumée aérodynamique, par rapport à la même quantité produite par une haute cheminée de service public.

Tableau 3-7. CONSOMMATION DE COMBUSTIBLE POUR LE
CHAUFFAGE ET LES APPAREILS DE CUISINE
AUX ETATS-UNIS, EN 1966

Type de Combustible	Quantité	Valeur Calorifique Equivalente, ¹² 10 ¹⁸ J
Gaz naturel	163 km ³	6,3
Mazout distillé	75 km ³	3,0
Résidu de mazout	26 km ³	1,1

Tableau 3-8. CONSOMMATION ANNUELLE DE GAZ POUR LE CHAUFFAGE
DOMESTIQUE, AUX ETATS-UNIS.

Nombre de Clients	Type d'usage	Usage calorifique moyen GJ/appareil	Usage calorifique Total 10 ¹⁸ J
28 800 000	Appareil de chauffage (1 et 2 famille)	107	3,0
33 000 000	Eau Chaude	31	1,0
38 200 000	Cuisinières	10	0,4
Total			4,5

Tableau 3-9. CONSOMMATION DE COMBUSTIBLE POUR LE CHAUFFAGE
DOMESTIQUE ET LA CUISINE EN BRD, EN 1970

Type de Combustible	Quantité	Valeur Calorifique Equivalente 10 ¹⁵ J
Gaz	1,5 km ³	160
Gaz naturel	5,0 km ³	
Gaz de boues		
Mazout	36, Gkg	1 510
Charbon		
Lignite	210 x 10 ¹⁵ J	210
Bitumineux	370 x 10 ¹⁵ J	370

Les bâtiments commerciaux et les appartements sont supposés montrer des effets intermédiaires.¹⁵

La taille de l'appareil, la sévérité de l'opération ont une influence directe sur les émissions de NO_x (Fig. 3-1)¹⁶. Les chaudières domestiques à gaz, dont la capacité est de 158 000 kJ produisent seulement 12 pour-cent environ du NO_x produit dans une grande chaudière industrielle de 10,6 TJ pour la consommation d'une quantité équivalente de combustible. Le rapport est le même pour les appareils à mazout. Bien que les appareils de chauffage domestiques et commerciaux consomment à peu près la même quantité de combustible que les grosses chaudières, leur production en NO_x est seulement de 7 pour-cent par rapport au total des émissions produites aux Etats-Unis, alors que les grosses chaudières en produisent 44 pour-cent.

3.2.2. Incinération et Autres Procédés de Combustion

Les premiers résultats donnés par une étude du Ministère Américain de la Santé Publique indiquent qu'en 1968, la production de déchets solides par des sources domestiques, commerciales et industrielles était de 4,53 kg/jour par habitant, soit 326 Gkg/an. Environ 172 Gkg/an (ou 2,49 kg/jour par habitant) est ramassé pour être éliminé sur place, soit pris en mains par le propriétaire de l'appartement ou du bâtiment lui-même.¹⁷ On estime que 160 kg est brûlé à ciel ouvert ou dans des incinérateurs.¹⁸

Il faut ajouter à cela 500 Gkg de déchets agricoles, 1 360 Gkg de déchets animaux et 998 Gkg de déchets minéraux chaque année.¹⁷ On estime que la moitié des déchets agricoles sont brûlés chaque année à l'air libre et que, sauf pour les 430 Gkg de rebut de charbon consommés par le feu, aucun déchet animal ou minéral n'est brûlé; les incendies de forêt et de

Tableau 3-10. PRODUCTION DE DECHETS EN BRD, 1970¹⁹
(Gkg)

Source	Quantité
Domestique	16 ^a
Commerciale	4
Industrielle	2
Déchets de bâtiments	5
Industrie minière et sidérurgique	20
Boue de cuve de décantation	18
Epaves automobiles	1
Déchets agricoles	190
TOTAL	256

^a Environ 20% est incinéré

Tableau 3-11. ESTIMATION DES EMISSIONS PROVOQUEES PAR
INCINERATION ET AUTRES COMBUSTIONS, AUX
ETATS-UNIS, EN 1968¹⁸

Source	Quantité Gkg/an	Emission de NO _x Mkg/an
Incinération sur place	52	63
Incinération municipale	15	17
Incinération par brûleur conique	24	16
Combustion à ciel ouvert	70	408
Combustion agricole	250	254
Incendie de forêt contrôlé	69	363
Incendies de forêt non- contrôlés	132	726
Incendies de structures non-contrôlés	1	21
Feux de rebut de charbon	44	172
Total	657	2 040

structures consomment respectivement 181 Gkg et 7 Gkg/an.¹⁸ La production de déchets en BRD (1970) est donnée dans le Tableau 3-10.

L'incinération et la combustion à ciel ouvert réduisent le volume et le poids des déchets solides. L'incinération à haute température avec excès d'air réduit les émissions de matière en particules, oxyde de carbone et composés formateurs de brouillard tels que les aldéhydes, les hydrocarbures et les acides organiques (caractéristiques de l'incinération à l'air libre), mais elle augmente les émissions de NO_x .

Les estimations d'émissions de NO_x par incinération et autres formes de combustion sont données dans le Tableau 3-11. Le NO_x provenant des gaz produits par incinération sont de 50 à 80 ppm.²⁰ La combustion à ciel ouvert produit de 8 à 130 ppm.²¹ Les quantités de déchets solides sont difficiles à mesurer, en particulier pour la combustion à ciel ouvert; cependant, le facteur d'émission donné dans le Tableau 3-11, semble élevé puisque la radiation vers le ciel refroidit la flamme et produit donc moins de NO_x que la flamme d'un système fermé (Section 5).

3.3 TRAITEMENTS INDUSTRIELS ET CHIMIQUES

Les problèmes de pollution de l'air par NO_x sont des problèmes mineurs pour certaines industries qui, par ailleurs, connaissent les difficultés plus sérieuses d'élimination de fumées, particules, peroxyde de soufre et déchets chimiques organiques. De nombreuses grosses entreprises, telles que les producteurs de produits non ferreux ou les usines de transformation de pulpe et les papeteries, ont des problèmes d'émission de peroxyde de soufre plutôt que de NO_x . D'autres industries, qui ne contribuent que faiblement au total des émissions nationales, peuvent causer de dangereuses concentrations locales, si elles ne sont pas contrôlées. L'industrie chimique, plus que toute autre, a étudié le problème des émissions de NO_x car celles-ci

représentent une perte appréciable de matière première. Ceci est particulièrement vérifié dans la fabrication et l'utilisation d'acide nitrique.

Le NO_x contenu dans les gaz d'échappement créées par la fabrication et les utilisations d'acide nitrique peut être très différent en ce qui concerne la concentration, la quantité totale, et le taux de NO_2 par rapport au NO dans les gaz d'échappement de combustion. Les gaz sont relâchés parce qu'ils sont soit trop pleins d'impuretés pour être recyclés, ou trop pauvres en NO_x pour que leur récupération soit rentable (dans la fabrication de l'acide nitrique, environ 0,1 à 0,3 pour-cent de NO_x ; dans les nitrations organiques, environ 1 pour-cent de NO_x).

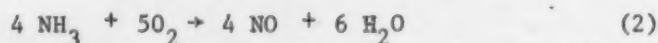
Aux Etats-Unis, les procédés de fabrication de produits chimiques émettent à peu près 1 pour-cent de tout le NO_x émis par des sources humaines; ils ne représentent de problèmes que localement. Ces problèmes sont plus graves lorsqu'ils concernent les études militaires d'artillerie, lesquelles impliquent la fabrication et l'emploi de grosses quantités d'acide nitrique dans des nitrations organiques; c'est ainsi que, aux Etats-Unis, dans une seule usine telle que celle de la Volunteer Ordnance Works, les émissions de NO_x peuvent égaler la totalité des émissions issues de l'usage d'acide nitrique par des industries non-militaires.

Les panaches brunâtres sont causés par des gaz très concentrés avec des rapports NO_2 -NO très élevés si la concentration de NO_2 en ppm est multipliée par le diamètre de la cuve en mm, et que le résultat excède 60 000, le panache sera brun. ²² Cela veut dire que le seuil de visibilité pour une cuve de 50,8 mm de diamètre est d'environ 1 200 ppm de NO_x et, pour une cuve de 305 mm de diamètre il est de 200 ppm.

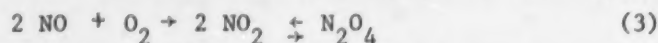
3.3.1 Fabrication d'Acide Nitrique

Tout l'acide nitrique fabriqué aux Etats-Unis est obtenu par oxydation

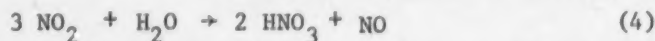
catalytique de l'ammoniaque. De l'air (O_2) et de l'ammoniaque (NH_3) sont préchauffés, mélangés et passés sur un catalyseur, en général du platine-rhodium:



Lorsque la vapeur est ramenée à 310 K ou moins, le NO réagit avec une plus grande quantité d'oxygène pour former le NO_2 brun et âcre, et son produit liquide moins fort, le tétroxyde d'azote (N_2O_4):



Puis, le liquide et le gaz passent dans un a-sorbeur, ou ils réagissent, les deux à la fois ou l'un des deux, avec de l'eau pour former du NO et de l'acide nitrique (HNO_3):



L'air entrant par la partie inférieure détache le NO_2 du produit acide et fournit l'oxygène qui ré-oxyde le NO. La formation d'une molécule de NO pour deux molécules HNO_3 rend nécessaire la réoxydation de NO après chaque phase d'absorption; celle-ci empêche le gaz de s'élever dans l'absorbeur et de restreindre les possibilités de récupération, économiquement appréciables. L'acide est retiré de la partie inférieure de la tour en concentrations de 55 à 65 pour-cent.

Actuellement, on utilise des pressions de 552 à 827 kN/m^2 pour l'oxydation et l'absorption. Avant que les matériaux résistant à la corrosion ne soient mis au point, lorsque les opérations étaient pratiquées principalement sous pressions atmosphérique, l'absorption obtenue était relativement faible et les taux d'oxydation de NO nécessitaient un volume plus important et plusieurs grosses tours en série. Aujourd'hui, les appareils à basse pression représentent moins de 5 pour-cent de la capacité de production américaine d'acide nitrique; plus de 90 pour-cent est produit par des types d'appareils à pression plus économiques.²³ En BRD, toutes les nouvelles

entreprises emploient ces types plus économiques. Le déroulement classique d'une opération est montré dans la Fig. 3-5. De façon à protéger le réchauffeur du nuage acide, une couche fibreuse de percolation peut être placée derrière la tour d'absorption.

Les couches fibreuses de percolation sont également utilisées comme filtres de platine (plus de 90 pour-cent d'efficacité). Les usines à combinaison de pression pratiquent l'oxydation de l'ammoniaque à basse pression et l'absorption à haute pression; les usines à pression intermédiaire pratiquent ces deux opérations à des pressions intermédiaires.

Pour la majorité de ces emplois, de 55 à 65 pour-cent de l'acide nitrique est suffisant; pour d'autres, une force plus grande est requise. Dans ce cas, on concentre des acides de faible force. La Fig. 3-6 représente un appareil de concentration de l'acide nitrique utilisant la distillation extractive avec de l'acide sulfurique: un mélange d'acide sulfurique fort et de 55 à 65 pour-cent d'acide nitrique introduit au sommet d'une tour de percolation, s'écoule vers le bas; les vapeurs de 98 pour-cent de l'acide nitrique et de petites quantités de NO_x et d'oxygène (obtenu par dissociation de l'acide) passent de la partie supérieure de la colonne vers une pile blanchisseuse et un condensateur. L'acide nitrique condensé et le NO_x et l'oxygène séparés passent dans une colonne d'absorption pour la conversion et la récupération de l'acide, tandis que l'acide sulfurique dilué retire du bas de la tour de déshydratation est, soit concentré plus loin, soit réutilisé pour d'autres opérations. Le système se passe généralement sous la pression atmosphérique.

Le procédé Hoko,²⁴ contrairement à d'autres procédés, opère une concentration directe de l'acide nitrique (98 à 99 pour-cent), mais il est

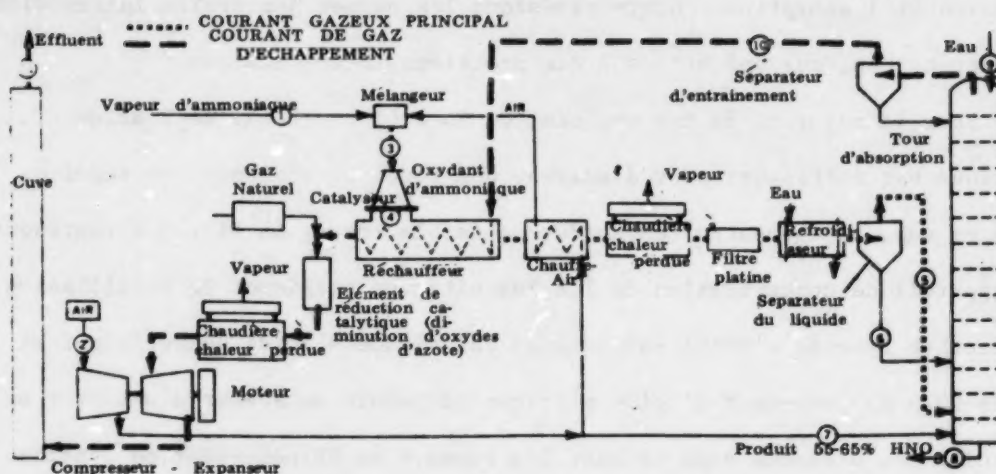


Figure 3-5. Diagramme d'une opération typique de fabrication d'acide nitrique, dans une usine utilisant le procédé sous pression (109 000 kg d'acide par jour).

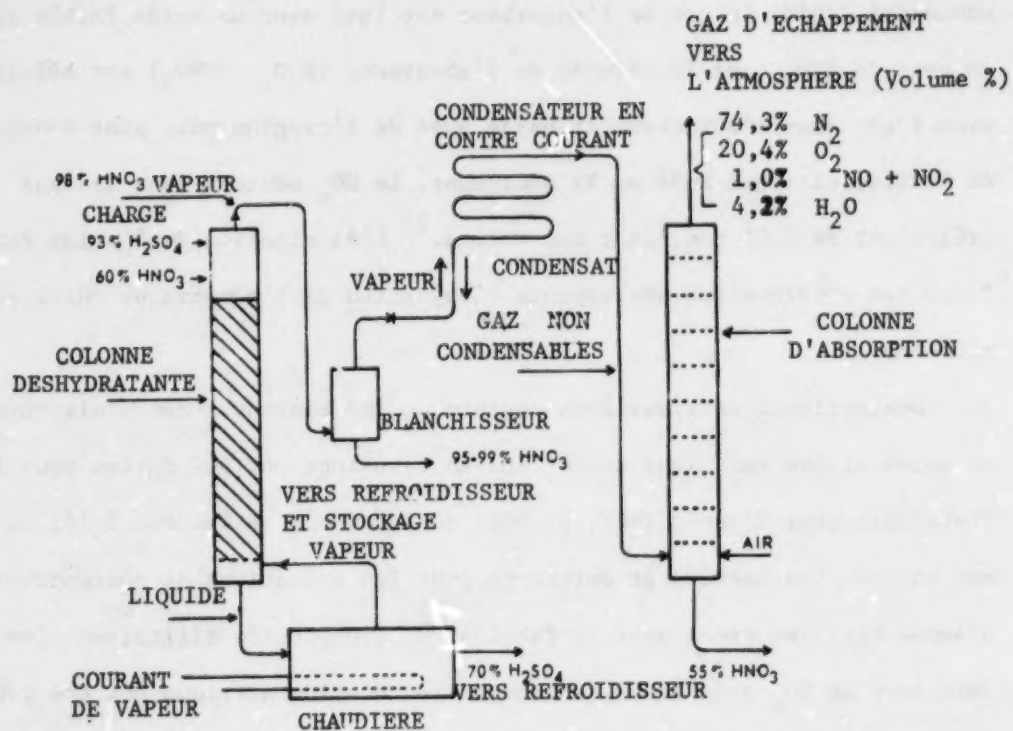


Figure 3-6. Appareil de concentration d'acide nitrique.

rarement employé aux Etats-Unis où des concentrations de 55 à 65 pour-cent sont suffisantes. Dans le procédé Hoko, l'ammoniaque est brûlé avec de l'air ou de l'oxygène sous pression atmosphérique; les gaz de combustion sont rapidement refroidis jusqu'à environ 300K, de façon à ce que l'eau soit évacuée sous forme d'acide nitrique dilué (1 à 2 pour-cent). Puis les gaz sont comprimés, le NO est oxydé en NO₂, puis absorbé en acide nitrique concentré froid. Le gaz de l'absorbeur est lavé avec un acide faible pour enlever le HNO₃, et le liquide de l'absorbeur (N₂O₄ -HNO₃) est mélangé avec l'eau dans l'autoclave et oxydé avec de l'oxygène pur, pour donner de l'acide nitrique à 98 ou 99 pour-cent. Le NO_x contenu dans les gaz brûlés est de 0,05 pour-cent par volume.²⁵ L'élimination de l'acide faible formé par condensation des vapeurs d'oxydation de l'ammoniaque reste un problème.

Des estimations grossières concernant les besoins industriels totaux en acide et les émissions de NO_x qui en résultent ont été faites pour les Etats-Unis pour l'année 1967, et sont données dans le Tableau 3-12; ne sont pas inclus les besoins et émissions pour les opérations de concentration d'acide nitrique créés pour la fabrication d'explosifs militaires. Les émissions de NO_x créées par la fabrication d'acide nitrique ont été estimées à 132 Mkg/an pour 1967 -- environ 1 pour-cent du total, ou 2 pour-cent de la pollution des sources fixes. Ces estimations étaient basées sur une production de 5,55 Gkg d'acide nitrique²⁶ et un facteur d'émission moyen de 22,5 kg/1 000 kg d'acide.²³ Environ 700 Mkg d'acide nitrique ont été produits en BRD en 1969. Les émissions de NO_x (calculées sous forme de NO₂) ont été comptées à 35 Mkg pour 1969 -- environ 1 pour-cent du total, ou 2

pour-cent de la pollution par des sources fixes.²⁷

En 1980, la production sera à peu près de 1,3 Gkg d'acide nitrique et les émissions de NO_x (calculées sous forme de NO_2) seront d'environ 30,6 Mkg. Sans système de contrôle, une usine de production de 726 000 kg/jour (la plus couramment construite actuellement) émettra 680 kg/h.

La source principale d'émission est le gaz résiduaire de l'absorbeur. Les sources les moins importantes sont la concentration d'acide nitrique, le chargement de cuves de stockage et le transport des citernes. Le gaz résiduaire contient environ 0,3 volume-pour-cent (300 ppm) de NO_x , avec des concentrations à peu près égales de NO et de NO_2 . Environ 2,49 kg/1 000 kg d'acide nitrique est émis dans le gaz résiduaire de l'absorbeur des appareils de concentration. Une concentration type de NO_x est de 1 pour-cent,²³ pour une opération se passant essentiellement à la pression atmosphérique. De hauts niveaux de NO_x peuvent être causés par un apport insuffisant d'air, de hautes températures dans la tour d'absorption, une pression basse, la production d'acides trop forts, et des fuites internes qui permet au NO_x d'entrer dans le courant des gaz résiduaires. Un contrôle minutieux et un bon entretien sont nécessaires pour minimiser le contenu en NO_x dans les gaz de sortie.

3.3.2. Utilisation de l'Acide Nitrique

Approximativement 75 pour-cent de l'acide nitrique produit aux Etats-Unis est consommé pour la production de nitrate d'ammonium. La fabrication d'acide adipique en consomme environ 9 pour-cent. Aucun autre débouché n'en consomme à lui seul plus de 4 pour-cent. Les quantités consommées pour tous les usages importants sont données dans le Tableau 3-13 ; ceux-ci comprennent le décapage et la gravure du métal, les nitrations et oxydations de composés organiques et la production de nitrates métalliques.

Tableau 3-12. ESTIMATIONS SUR LES BESOINS EN ACIDE FORT
ET LES EMISSIONS DE NO_x D'OPERATIONS DE
CONCENTRATION, AUX ETATS-UNIS, EN 1967.

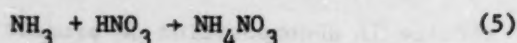
Usage	Besoins en acide nitrique			Emission
	HNO ₃ total, Mkg	Acide fort %	Acide fort Mkg/an	NO _x 1 000 kg/an
Nitrobenzène	82	72	59	147
Diisocyanate de toluène	68	51	34,5	86
Explosifs commerciaux	35	100	34,5	86
Total	184		128	319

Tableau 3-13. CONSOMMATION D'ACIDE NITRIQUE
ESTIMEE POUR LES ETATS-UNIS, EN 1967²⁶

Usage	Quantité, Mkg
Nitrate d'ammonium	4 110
Acide adipique	500
Acide téréphthalique	90
Nitrobenzène	80
Diisocyanate de toluène	60
Explosifs commerciaux (ex. NH ₄ NO ₃)	30
Fertilisants (ex. NH ₄ NO ₃)	130
Autres usages	510
Total	5 510

3.3.2.1 La Fabrication de Nitrate d'Ammonium -- Le nitrate d'ammonium

($\text{NH}_4 \text{NO}_3$) est produit par la neutralisation directe d'acide nitrique (HNO_3) avec de l'ammoniaque (NH_3).



Environ 735 kg d'acide nitrique (équivalent à 100 pour-cent) et de 190 à 204 kg d'ammoniaque anhydre sont nécessaires à la production de 907 kg de nitrate d'ammoniaque. L'alimentation type contient de 55 à 60 pour-cent d'acide nitrique, lequel produit une solution aqueuse de nitrate d'ammoniaque. En général, la chaleur de la réaction fait évaporer une partie de l'eau et produit une solution de 83 à 86 pour-cent de nitrate d'ammoniaque, utilisé comme fertilisant liquide. Une évaporation plus poussée, jusqu'à production de solide peut être obtenue par évaporation par pellicule, ²⁸ par pulvérisation par disque, ²⁹ ou par évaporation jusqu'à asséchage complet dans un récipient plat, profond, ouvert et incliné (grenage) ²⁹, par "formation de pépites" procédé dans lequel du nitrate d'ammoniaque fondu s'écoule dans une tour dans laquelle de l'air monte, refroidit le nitrate et produit des pastilles ou pépites. ³⁰

En 1967, la production de 5,1 Gkg de nitrate d'ammoniaque ²⁶ nécessitait 4,1 Gkg d'acide nitrique. Environ 635 Mkg à 725 Mkg de ce nitrate d'ammoniaque était utilisé pour des explosifs, tandis que le reste était en majorité employé soit pour des applications directes, soit pour des fertilisants mélangés. ³¹

La source la plus vraisemblable d'émissions d'acide nitrique est la neutralisation. Cependant, du fait que la pression de vapeur de

l'ammoniaque est plus importante que celle de l'acide, les fumées acides ou de NO_x qui s'échappent sont jugées négligeables,³² surtout du fait qu'un léger excès d'ammoniaque est utilisé pour réduire la décomposition de produit. Environ 1,1 Gkg (N) de fertilisant azoté (1970) produit à peu près 0,45 Mkg de NO_2 .³³

3.3.2.2 Oxydation Organiques -- L'acide nitrique est utilisé comme agent oxydant dans la préparation commerciale d'acide adipique, d'acide téréphthalique et autres composés organiques contenant de l'oxygène. Le réactif effectif est probablement le NO_2 , agent oxydant très fort.

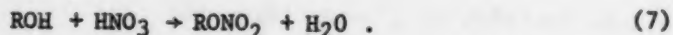
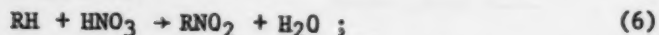
L'acide adipique ($\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$), agent dibasique utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques, est obtenu aux Etats Unis par une opération continue en deux phases (Fig. 3-7). La première est l'oxydation catalytique de cyclohexane par l'air jusqu'à obtention d'un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone ; la seconde phase, est l'oxydation à 45 ou 55 pour-cent. Le produit est purifié par cristallisation.³⁴ Dans la seconde phase, le besoin en acide nitrique est de 1,46 kg/kg d'acide adipique, dont 0,19 kg est probablement récupérable sous forme de NO_x (NO et NO_2) et 0,46 kg est du NO_2 irrécupérable.³⁵

L'acide téréphthalique, produit intermédiaire dans la production de polyéthylène téréphthalate, est utilisé dans le polyester, les pellicules photo et autres produits. Cet acide peut être produit dans un seul réacteur par l'oxydation en deux phases de paraxylène par l'acide nitrique (Fig. 3-8) : la première phase donne principalement du N_2O , la seconde du NO dans les gaz d'échappement.³⁶ Le besoin en acide nitrique est estimé à 1,33 kg/kg d'acide téréphthalique, dont 0,34 kg est potentiellement récupérable sous forme de NO et 0,26 kg est du N_2O irrécupérable. Selon la production d'acide adipique et téréphthalique, on estima les émissions à 1,53 Mkg (NO_2).

En 1967, la production totale d'acide téréphthalique était d'environ 358 Mkg, on estimait que 136 Mkg était produit par oxydation d'acide nitrique. La production d'acide adipique était d'environ 490 Mkg³⁷ : toute cette quantité était supposée provenir de l'oxydation d'acide nitrique de cyclohexanol-cyclohexanone. L'acide nitrique est utilisé pour l'oxydation d'autres composés organiques, mais aucun de ces usages n'atteint le volume de la production d'acide adipique et d'acide téréphthalique.

Les gaz d'échappement produits par les opérations de fabrication employant de l'acide nitrique comme agent oxydant peuvent contenir jusqu'à 50 pour-cent de NO_x avant la récupération de l'acide.^{35, 36} Les systèmes d'absorption récupèrent une quantité estimée à 98 ou 99 pour-cent du NO_x sous forme d'acide nitrique (NO₂, un composant essentiel des gaz d'échappement, n'est pas oxydé en NO_x dans l'atmosphère et est considéré comme inoffensif). Les émissions de NO_x par la production des acides adipique et téréphthalique sont estimées, en se basant sur des facteurs à émission, à 7,60 Mkg.³⁸ Ces émissions s'élèvent à 0,07 pour-cent du total des émissions produites par des sources stationnaires, ou 0,04 pour-cent de toutes les sources américaines.

3.3.2.3 Nitrations Organiques -- La nitration est le traitement de composés organiques (RH ou ROH) avec de l'acide nitrique ou du NO₂ pour produire des composés nitreux (RNO₂) ou des nitrates (RONO₂). Les équations suivantes illustrent les deux types de réaction les plus courantes :



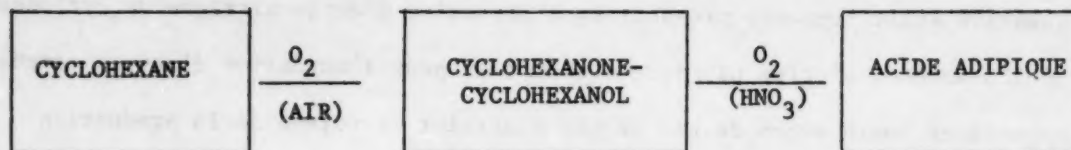


Figure 3-7. Synthèse de l'acide adipique

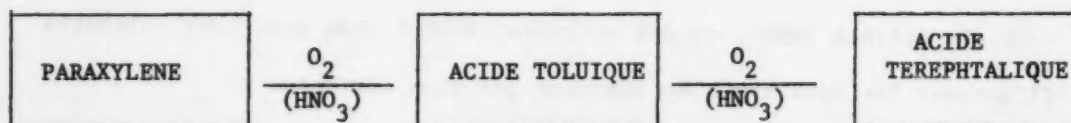


Figure 3-8. Synthèse de l'acide téréphthalique

Les produits de la première réaction (nitration C) sont des composés tels que le nitrobenzène, les nitrotoluènes, et le nitrométhane ; les produits de la seconde (nitration-O) sont la nitroglycérine (ou trinitrate de glyceryl) et la nitrocellulose. Le nitrobenzène et les dinitrotoluènes (provenant de la nitration-C) sont produits en grandes quantités comme produits chimiques intermédiaires. Les explosifs tels que le trinitrotoluène (TNT), la nitroglycérine et la nitrocellulose (provenant de la nitration-O) sont produits en quantités plus restreintes mais qui restent appréciables.

L'agent nitrant employé commercialement est soit l'acide nitrique, soit un mélange d'acide nitrique et sulfurique, soit du NO_2 . Le mélange d'acides est le plus fréquemment utilisé. Lorsque seul l'acide nitrique est employé, l'acide faible qui est produit est récupéré dans une tour d'absorption, remplaçant ainsi l'eau généralement utilisée comme absorbant. Lorsqu'on utilise le mélange l'acide sulfurique favorise la formation d'ions NO_2^+ , absorbe l'eau de la réaction et l'acide produit est récupéré par un système tout à fait similaire à celui montré dans la Fig. 3-9.³⁹ L'acide mélangé entre par la partie supérieure de la tour de dénitrification, dans laquelle de la vapeur surchauffée s'élevant par le vas entraîne l'acide nitrique utilisé et le NO_x . L'acide nitrique est liquéfié dans un condensateur et retiré pour stockage, les gaz non condensés sont envoyés dans la tour d'absorption, et l'acide sulfurique faible est retiré de la partie inférieure du dénitrificateur et est, soit concentré, soit éliminé.

La nitration peut se faire en processus continu ou discontinue. La tendance est à l'utilisation du système continu car le contrôle des émissions est plus facile, l'équipement est plus petit, le système de maintien de température est moindre, et les risques sont moins importants ; cependant, une multitude de produits spéciaux (ex. teintures et médicaments) produits en petits volumes

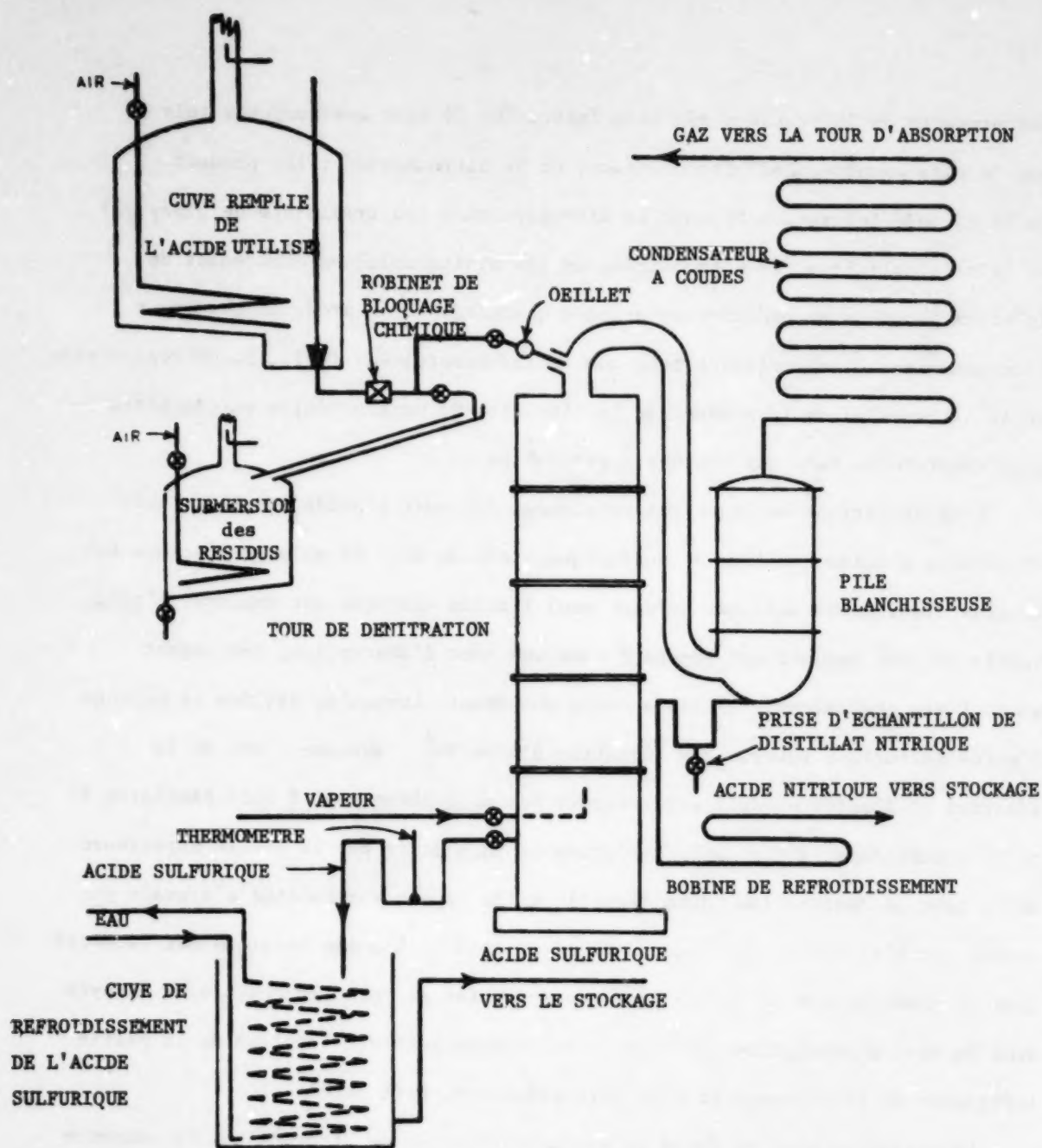


Figure 3-9. Récupération de l'acide utilisé³⁹

continueront à être fabriqués par nitrations discontinues.

Un réacteur de nitration discontinue est généralement un récipient fermé avec des dispositifs agitateurs, des bobines ou des machons réfrigérants, un fond incliné pour permettre le retrait du produit situé à la base, et une grosse cuve contenant de l'eau (bassin d'inondation) de sorte que les produits explosifs puissent être déchargés rapidement et "noyés" si les conditions deviennent anormales. Du réacteur, le contenu est transféré vers un séparateur. Le produit est lavé, neutralisé et purifié ; et les acides qui ont été utilisés sont traités pour être récupérés. La Fig. 3-10 représente un processus de nitration discontinue pour la fabrication de nitroglycérine.³⁹

Deux méthodes très répandues sont le procédé Biazzi (Fig. 3-11) et le procédé Schmid-Meissner (Fig. 3-12)³⁹. Le procédé Biazzi a recours à des palettes, tandis que le procédé Schmid-Meissner utilise de l'air comprimé pour produire une agitation pendant le lavage et la neutralisation. Les deux types d'équipement peuvent être utilisés pour la nitration. Deux autres méthodes sont le procédé Injector de "Nitroglycérine AB", Stockholm (13-16% d'acide nitrique, 73-76% d'acide sulfurique, 10-12% d'eau, 2% de nitroglycérine et autres composés organiques), et la technique de la Hercules Powder Comp. (22,7% d'acide nitrique, 66,3% d'acide sulfurique, 9,2% d'eau et 1,8% de composés organiques).

Le nitrobenzène est fabriqué à la fois par nitration continue et discontinue. Les deux processus emploient de 53 à 60 pour-cent d'acide sulfurique, de 32 à 39 pour-cent d'acide nitrique et 8 pour-cent d'eau. Les rendements sont de 95 à 99 pour-cent par rapport au procédé théorique.⁴⁰ Le principal débouché du nitrobenzène est la fabrication d'aniline, on l'utilise également comme solvant. En considérant la production de 1967, de 154 Mkg, et les besoins respectifs d'acide nitrique d'environ 0,53 kg/kg de nitrobenzène, l'acide provenant de la

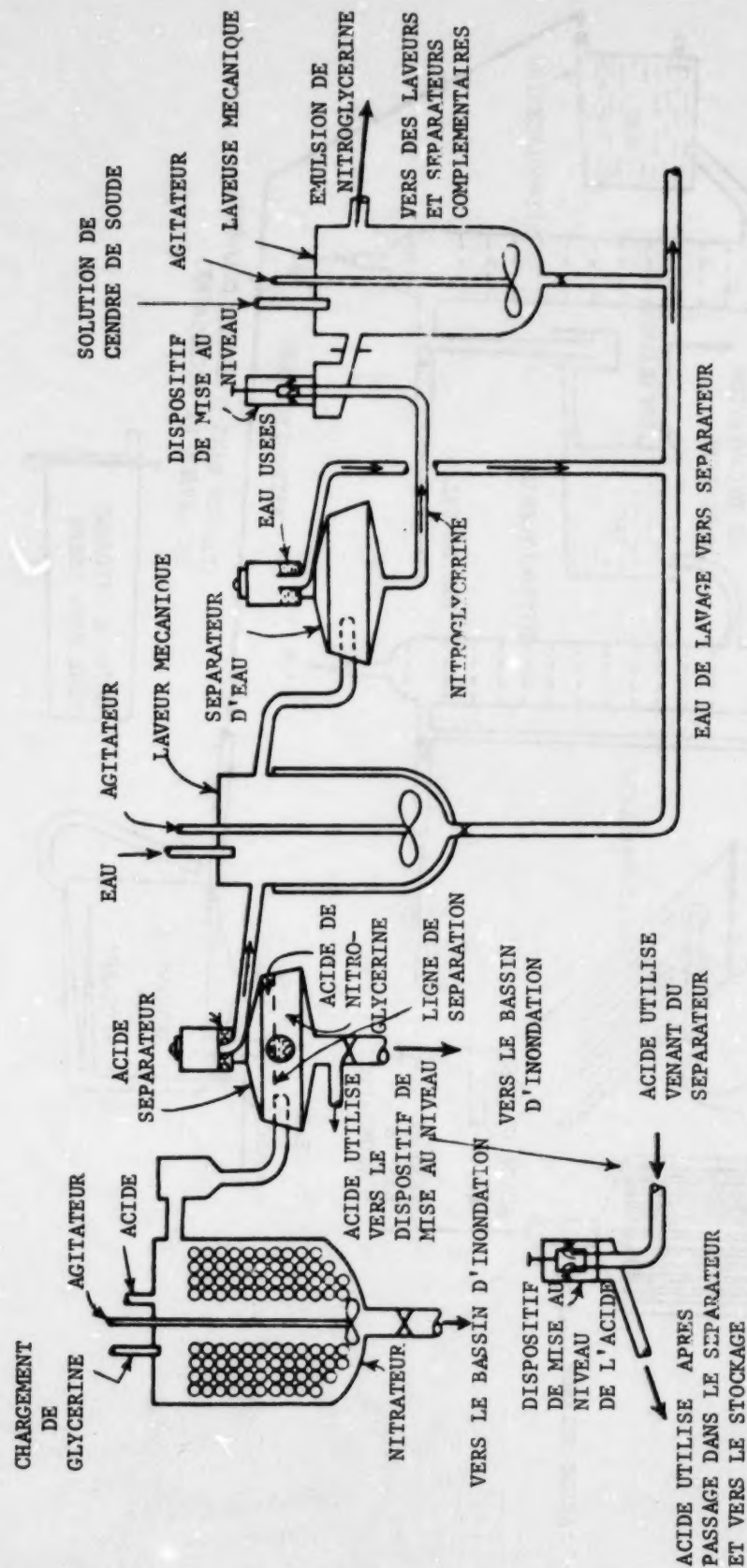


Figure 3-11. Installation Biazzi de nitration continue 39

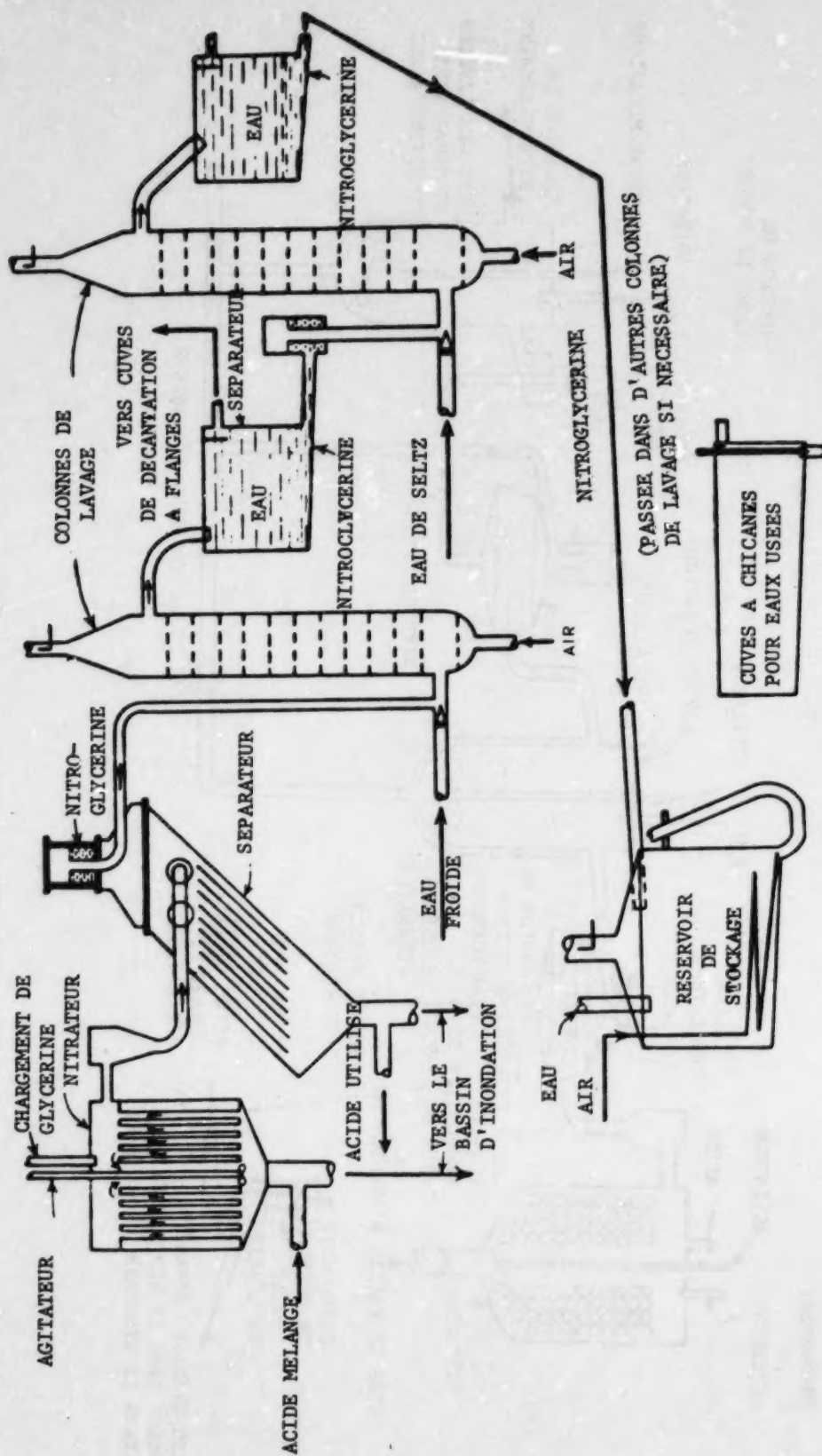


Figure 3-12. Installation Schmid-Meissner de nitration continue 39

synthèse de nitrobenzène était estimée à 81,6 Mkg.

Le dinitrotoluène est fabriqué en deux étapes dans des appareils de traitement continu ou discontinu. Dans la première étape, la nitration de toluène en mononitrotoluène, requiert de 28 à 32 pour-cent d'acide nitrique de 52 à 56 pour-cent d'acide sulfurique de 12 à 20 pour-cent d'eau et un équipement conçu pour le traitement de bains de 11,4 m³ à 298 ou jusqu'à 313 K. Des rendements de 96 pour-cent sont choses courantes.⁴¹ La seconde étape, la production de dinitrotoluène, nécessite des conditions plus strictes -- acide plus fort (de 28 à 34 pour-cent d'acide nitrique et de 60 à 64 pour-cent d'acide sulfurique), moins d'eau (5 à 8 pour-cent), et des températures plus élevées (360 K) après que tout l'acide ait été ajouté. Le rendement du dinitrotoluène par rapport au mononitrotoluène est d'environ 96 pour-cent par rapport à la théorie.⁴¹ L'emploi principal du dinitrotoluène est la fabrication de diisocyanate de toluène (TDI), généralement employé pour les mélanges d'isomères 2,4 et 2,6, que l'on utilise dans les plastiques polyuréthane. En 1967, la production de 90,6 Mkg de TDI nécessitait 68 Mkg d'acide nitrique, estimation faite sur la base de 0,74 kg/kg de TDI.

Les sources de NO_x dans les nitrations organiques sont le réacteur de nitration, le dénitracteur et les appareils auxiliaires tels que les concentrateurs d'acide nitrique, les usines d'acide nitrique, les réservoirs de stockage d'acide nitrique. Des conditions très strictes sont nécessaires pour le traitement de composés difficiles à nitrer, tel que le dinitrotoluène, qui entraînent une oxydation plus importante, et donc de plus importantes émissions de NO_x. Les réactions de nitration per se ne produisent pas d'émissions de NO_x; ces émissions sont formées par des réactions auxiliaires impliquant l'oxydation de matières organiques. Pour des nitrations continues de 0,06 à 0,12 kg/1 000 kg d'acide nitrique, avec 0,09 kg/1 000 kg ont été rapportés.⁴² Les émissions étaient de 7 kg/1 000 kg pour la fabrication de produits spéciaux par petites opérations

par bain. Si 0,09 et 7 kg/1 000 kg sont les limites minimum et maximum, les émissions de NO_x en 1967 s'étaleraient comme l'indique le Tableau 3-14. Au pire, les émissions de NO_x à partir des synthèses de nitrobenzène et de dinitrotoluène sont faibles, mais elles peuvent représenter des problèmes locaux de nuisance. La limite maximum représentant les opérations sur une petite échelle, par bain de produits particuliers ; les émissions effectives sont probablement bien plus faibles que ne le suggèrent ces estimations.

3.3.2.4 Les Explosifs : Fabrication et Usage -- L'acide nitrique est employé pour la production d'explosifs commerciaux et militaires. Aux Etats-Unis, les explosifs commerciaux emploient le plus souvent du nitrate d'ammoniaque (AN) car c'est le composé le moins cher et ne représente que peu de risques. En poids, les explosifs commerciaux américains se composent de plus de 80 pour-cent de nitrate d'ammoniaque et 10 pour-cent de composés organiques nitreux. Les ingrédients (Tableau 3-15) ont été estimés à partir de statistiques données par le Bureau des Mines Américain.⁴⁶ Si l'on se base sur la production américaine de 1967 qui était de 9,07 Mkg de TNT et de 25,4 Mkg de NG (Tableau 3-15), la consommation d'acide nitrique pour la fabrication d'explosifs commerciaux, autres que l'AN, est estimée à 34,5 Mkg. La fabrication d'AN a été étudiée dans la section 3.3.3.1. La fabrication de TNT est comprise dans les explosifs militaires. Le NG est fabriqué en une seule phase, à la fois dans des appareils à traitement continu et discontinu, et utilisant des acides sulfonitriques, généralement de 45 à 50 pour-cent d'acide nitrique et de 50 à 55 pour-cent d'acide sulfurique. La consommation d'acide nitrique pour le NG et le TNT est d'environ 1 kg/kg de produit.^{41,47}

Tableau 3-14. ESTIMATIONS DES EMISSIONS DE NO_x A PARTIR
DE NITRATIONS ORGANIQUES, AUX ETATS-UNIS,
1967.

Produit	Consommation estimée d'acide, Mkg/an	NO _x , 1 000 kg/an	
		Limite minimum	Limite maximum
Nitrobenzène	82	7	572
Dinitrotoluène	68	6	481

Tableau 3-15. PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES EXPLOSIFS
INDUSTRIELS AUX ETATS-UNIS, 1967

Produits	Quantité, Mkg
Nitrate d'ammonium traité et non traité	583
explosifs permissibles ^a	21
Autres explosifs brisants ^a	48
Autres agents explosants ^a	69
Total	721
Fuel domestique, matière carbonneuse composants non explosifs ⁴⁵	109
Nitroglycérine	25
TNT ⁴⁵	9
Total	864

^a Nitrate d'ammonium estimé à 65% dans les explosifs permissibles, 35% dans les explosifs puissants et 60% dans les gels et boues d'eau ainsi que les agents explosants à cartouche rigide 43,44

Les données sur la production et la consommation d'explosifs militaires sont classées ; cependant plusieurs ingrédients importants sont connus : le pentérythritol tétranitrate (PETN), le cyclotriméthylène-trinitramine (RDX), le trinitrophénylméthylnitramine (tetryl) et le TNT. La nitration est une phase essentielle de la fabrication de chacun d'eux ; les méthodes de fabrication sont données en détails par Urbanski.⁴¹ Les structures de PETN, RDX et de tetryl sont montrées dans la Fig. 3-13. Le PETN est couramment incorporé à du TNT fondu pour former des pentolites. Le RDX est utilisé soit dans une mixture avec du TNT, soit mélangé avec de la gelée minérale pour former un explosif plastique. Le tetryl est le plus souvent employé comme amorceur d'explosifs moins sensibles.

Pour être utilisé comme explosif militaire, le TNT (trinitrotoluène symétrique) est fabriqué par traitement continu ou discontinu. L'addition de chaque groupe nitré à la molécule de toluène devient de plus en plus difficile et requiert des conditions plus strictes ; en conséquence, il est normal d'introduire des acides sulfonitriques forts à une extrémité de l'opération et du toluène à l'autre pour une opération à plusieurs phases. Comme le montre la Fig. 3-14, l'acide utilisé quittant une phase est fortifié par un nouvel apport d'acide nitrique, avant d'entrer dans la phase suivante. Comme l'indique la Fig. 3-14, l'acide nitrique dans la dernière phase est dénitré, l'acide nitrique est récupéré du dénitracteur, le flux de tête est recyclé et les gaz non condensables sont envoyés vers une tour d'absorption pour récupérer le NO_x et l'acide nitrique. Le TNT est purifié par lavage avec du sulfure de sodium (Sellite), lequel réagit rapidement aux principales impuretés (trinitrotoluènes asymétriques) pour former des sulfonates de dinitrotoluène, solubles dans l'eau de lavage. L'eau résiduelle, appelée

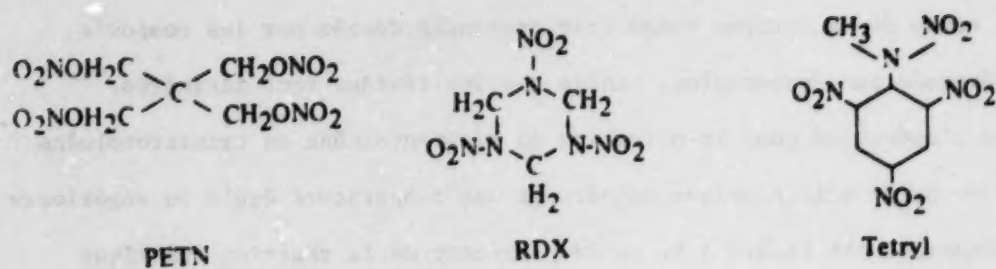


Figure 3-13. Structure de PETN, RDX et de tetryl

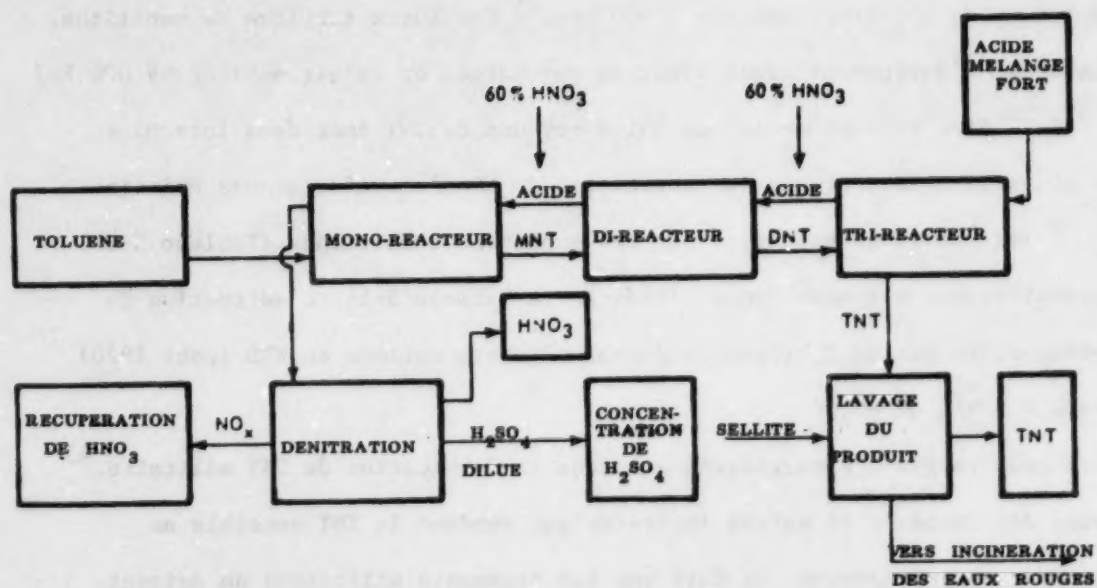


Figure 3-14. Diagramme de la fabrication du trinitrotoluène (TNT)

"eau rouge" à cause de la couleur rouge très prononcée donnée par les composés nitreux, est évacuée par évaporation, tandis que les résidus sont incinérés.⁴¹ Les conditions d'opération pour la nitration du dinitrotoluène en trinitrotoluène sont strictes -- acide sulfonitrique anhydre et une température égale ou supérieure à 373 K. Le rendement est limité à 82 ou 90 pour-cent de la réaction théorique du fait de réactions d'oxydation qui créent des oxydes de carbone et du NO_x .⁴¹ Il est donc essentiel de traiter les gaz d'échappement du réacteur, ainsi que les gaz non condensables du dénitrateur, dans une tour d'absorption, pour récupérer l'acide nitrique et minimiser la consommation nette d'acide.

Les émissions de NO_x par les réacteurs de nitration de la nouvelle Ordnance Works à Newport, Indiana, ont été estimées à 1,24 kg/1 000 kg de TNT. La concentration de NO_x était estimée à 400 ppm.⁴⁸ Une autre fabrique de munitions, dans laquelle l'équipement était vieux et surchargé, en créait environ 59 000 kg/jour.^{49, 50} Si l'on suppose qu'une usine moyenne de TNT émet deux fois plus qu'une nouvelle usine, et que la fabrication de NG n'entraîne aucune émission de NO_x ,⁴⁵ les émissions produites par les explosifs commerciaux (Tableau 3-15) sont grossièrement estimées comme l'indique le Tableau 3-16. L'estimation de l'émission créée par la fabrication d'explosifs est estimée en BRD (pour 1970) à environ 0,9 Mkg de NO_2 .*

Les eaux rouges n'apparaissent que dans la fabrication de TNT militaire.⁴⁵ Le lavage des isomères et autres impuretés qui rendent le TNT sensible au moindre choc est nécessaire, du fait que les armements militaires ne doivent pas être dangereux à la prise en mains.

* Pour les facteurs d'émission utilisés, voir : "Compilation of Air Pollutant Emissions Factors". U.S. Department of Health, Education, and Welfare. 1972.

D'autres sources de NO_x à l'usine de Newport étaient la dénitrification de l'acide sulfonitrique usé, la concentration d'acide nitrique et la production d'acide nitrique. Les deux premiers processus émettaient environ 6 kg/1 000 kg d'acide nitrique après une réduction de 75 pour-cent dans un brûleur de fumée; la concentration de ces émissions était estimée à 1,7 pour-cent, probablement du NO en totalité.

L'équilibre en oxygène est le plus important facteur affectant le contenu en NO_x des produits d'explosions. Un explosif équilibré en oxygène contient juste assez d'oxygène pour oxyder tout le carbone en acide carbonique et tout l'hydrogène en eau. Une déficience en oxygène produit de l'oxyde de carbone, toxique ; un excès produit du NO_x .^{43, 44} Du fait que l'AN contient un atome d'oxygène en excès par molécule, des matières combustibles (ex. 5 pour-cent de mazout), sont généralement ajoutées à l'AN pour fournir l'équilibre en oxygène et augmenter la puissance. Le NG a un léger excès d'oxygène ; le TNT en a un manque.

Les informations sur la composition des produits d'explosion sont généralement obtenues par des calculs électroniques.⁴³ Les calculs concernant le NO_x dans divers produits provenant d'explosifs, sont donnés dans le Tableau 3-17.

Le NO_x produit par des explosifs commerciaux était, en 1967, probablement inférieur à 90720 kg du fait que la plus grosse partie des 25,4 Mkg de NG était utilisée dans des explosifs équilibrés en oxygène.⁴⁵ Les explosifs pourraient être une source intense, mais petite, dans des espaces souterrains fermés.

3.3.2.5 Autres Utilisations de l'Acide Nitrique -- L'acide nitrique est employé pour l'acidulation de phosphates et de calcaire dans les fertilisants, pour le traitement des métaux et pour l'oxydation du fuel de fusée.

Tableau 3-16. COMPOSANTS ENTRANT DANS LA FABRICATION D'ACIDE NITRIQUE AUX ETATS-UNIS ET EMISSIONS DE NO_x PROVENANT DE LA FABRICATION D'EXPLOSIFS INDUSTRIELS, 1967.

Produit explosant et source d'émission	Production de TNT 1000kg	HNO ₃ utilisé 1000 kg	NO _x , Kg ^x /1000kg HNO ₃	NO _x , 1000 kg/an	NO _x , Kg/kg de produit
TNT (usage industriel)	9 000	9 000	—	—	—
Emissions par le réacteur	—	—	2,5	23,0	0,003

Tableau 3-17. QUANTITE DE NO_x DANS LES PRODUITS D'EXPLOSION

Explosif	NO _x , %	NO _x , kg/1 000/kg d'explosif
TNT, 50-50 Amatol, RDX, tétryl, dynamites pures, mélange	0	0
AN/DNT	0	0
PETN	0,3-0,6	5-9
Nitroglycérine,	1,5	23
Gélatines pures, 40%	0,1	1,5
Gélatines pures, 75%	0,1	1,5

Les fertilisants - Aux Etats-Unis, les acides sulfuriques et phosphoriques sont utilisés pour l'acidulation des pierres de phosphates. Certains fabricants acidulent d'abord avec de l'acide nitrique pour obtenir de l'acide phosphorique et du nitrate de calcium, puis ajoutent de l'ammoniaque, soit additionné d'acide de carbone, soit d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique. Le phosphate de calcium dibasique et le nitrate d'ammoniaque sont les composés utilisables qui sont produits.⁵¹ Certaines sources privées indiquent que les fertilisants au phosphate nitrique obtenus par acidulation de pierres phosphoriques représentaient une quantité totale de 454 Mkg et consommait 136 Mkg d'acide nitrique en 1967.

Le NO_x est formé à mesure que l'acide nitrique oxyde les matières carbonées du phosphate. Bien que des mesures sur les émissions de NO_x ne soient pas à notre disposition, des panaches bruns ont été observés. L'usage d'eau de lavage par les fabricants de fertilisants, pour réduire les principales émissions de particules et de fluor, ne réduisent probablement les émissions de NO_x que faiblement. L'addition d'urée au mélange acidulant réduit les émissions de NO_x et élimine le panache brun.⁵² L'utilisation de pierre calcinée empêche également la formation de NO_x .

Décapage des métaux -- L'utilisation principale de l'acide nitrique dans le décapage des métaux est l'élimination des scories de laminoir sur les aciers chromés. Les processus de décapage peuvent varier. L'un d'eux utilise un bain à 10 pour-cent d'acide sulfurique, à une température de 330 à 340 K, suivi d'un bain à une température de 320 à 330 K avec 10 pour-cent d'acide nitrique et 4 pour-cent d'acide hydrofluorique ; le premier bain commence l'enlèvement de la scorie et le deuxième le termine. Un autre procédé est un système continu de deux réservoirs contenant 15 pour-cent d'acide hydrochlorique, puis d'un réservoir contenant 4 pour-cent d'acide hydrofluorique et 10 pour-cent d'acide hydrofluorique et 10 pour-cent d'acide nitrique, à une température de 330 à

340 K. Il existe également une autre méthode efficace qui poursuit l'action d'un agent tel que du sodium hétérogène par celle de sels fondus d'hydroxide de sodium, avec un lavage à l'acide nitrique dilué.⁵³ Pour le traitement de l'acier chromé, on préfère l'acide nitrique aux autres acides car il n'attaque pas le métal.

L'acide nitrique est également utilisé pour le décapage du cuivre jusqu'à brillance, et pour le fraisage chimique du cuivre ou du fer par des métaux innattaquables par l'acide. La première opération requiert généralement une solution froide d'acides nitrique et sulfurique, mais de l'acide nitrique froid est également efficace. (L'addition d'acide sulfurique au mélange acide nitrique-urée forme de la nitro-urée, un explosif, et elle n'est donc pas recommandée). L'addition de 45 à 60 kg/m³ d'acide nitrique à 40 pour-cent réduit les émissions de NO₂ de 8 000 à moins de 10 ppm, si l'on utilise un disperseur de bulles, et donne un fini acceptable sans formation de fumées de NO_x.

Une petite, mais intense source de NO_x, est la fabrication de filaments de tungstène pour les lampes électriques. Les filaments sont enroulés autour de noyaux de molybdène, chauffés et dissous dans l'acide nitrique. Decker⁵⁵ a fait un rapport sur une technique permettant de réduire les fumées de NO₂ qui s'échappent périodiquement lorsque des plateaux de filament sont dissous : une couche de charbon de bois absorbe le NO_x à mesure que les fumées sont produites, et le désorbe lorsqu'aucune fumée n'est produite, ce qui limite les variations de NO_x contenu dans les gaz d'échappement ; en combinant les gaz avec de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène provenant d'une riche combustion, et en faisant passer le mélange dans une couche de métal noble utilisé comme catalyseur, un gaz incolore est produit.

3.3.3. Industries du Pétrole et du Gaz Naturel

Trois sources industrielles -- production de pétrole et de gaz, usines de gaz et installations d'oléoducs -- se trouvent généralement dans des régions éloignées ; la quatrième source, les raffineries de pétrole, se trouve dans ou près de zones à grande densité de population. Les sources mobiles ne sont pas étudiées dans ce document. La production de pétrole et de gaz comprend le forage, le pompage, le rassemblement, l'injection gazeuse dans la formation de production et deshydratation du pétrole. Les opérations d'usines à gaz comprennent l'élimination des impuretés (c.à.d. eau et composés de surface) et la récupération des liquides de gaz naturel (éthane, propane, butane et essence naturelle). Les stations d'oléoducs fournissent l'énergie nécessaire au transfert du produit de sa source au point de consommation.

De toutes ces opérations, le raffinage du pétrole est de loin la plus concernée. Le raffinage convertit du pétrole brut en produits vendables (Fig. 3-15). Dans un oléoduc-alambic, les produits légers sont séparés du pétrole brut et transférés vers un autre point ; le chargement de reforming légèrement catalytique, l'essence brut, le kérosène, les distillats intermédiaires et le gasoil lourd sont délivrés comme produits dérivés. Le pétrole brut réduit, utilisé pour la fabrication de l'asphalte et les combustibles résiduels, est chargé dans un tuyau-alambic sous-vide où se trouvent du gasoil lourd, des stocks de lubrifiants et des résidus, ou bien il est cokéfié pour améliorer le rendement des produits de distillation. Le chargement de gasoils sous pression atmosphérique ou sous-vide est envoyé dans des appareils de craquage catalytique, lesquels produisent des fractions légères, de l'essence craquée et des fractions pour le mélange de distillats et de combustibles résiduels. Les opérations suivantes sont le craquage catalytique et la cokéfaction, le reforming catalytique ou le traitement de

l'hydrogène.

Le craquage catalytique et la cokéfaction produisent du propylène et du butylène, lesquels sont souvent traités avec de l'isobutane pour obtenir des alkylates où ils sont polymerisés pour être utilisés dans la production d'essence ou la production chimique. Le reforming catalytique augmente le nombre d'octanes de l'essence par conversion de naphtenes (hydrocarbures cycliques saturés) et de paraffines, en aromatiques. Le traitement de l'hydrogène diminue le contenu en soufre, augmente la stabilité, et améliore les caractéristiques de combustion des kérosènes et des distillats intermédiaires. Pour parvenir aux quantités désirées de produits raffinés et vendables (essence, kérosènes, distillats intermédiaires, mazout lourd, etc. , des fractions d'essence lourde peuvent être dérivées en distillat intermédiaire et chargé catalytiquement craquée, la charge du four à coke peut être dérivée en combustible lourd, etc.

Dans un appareil de craquage catalytique à lit fluidisé (Fig. 3-16), le gasoil préchauffé est chargé dans le courant mobile d'un catalyseur chaud, pendant son transfert du régénérateur au réacteur où il est craqué ; les produits et le régénérateur produisent des gaz qui passent dans des séparateurs cyclone afin que le catalyseur qui a été entraîné soit éliminé. Les produits sont ensuite dirigés vers un fractionneur, et les gaz brûlés sont déchargés dans une cuve. Le catalyseur utilisé est retiré de la partie inférieure du réacteur, transféré vers le régénérateur où le coke est brûlé, et renvoyé vers le réacteur. Les gaz brûlés, qui contiennent environ 10 pour-cent d'oxyde de carbone, sont quelquefois brûlés avec un combustible

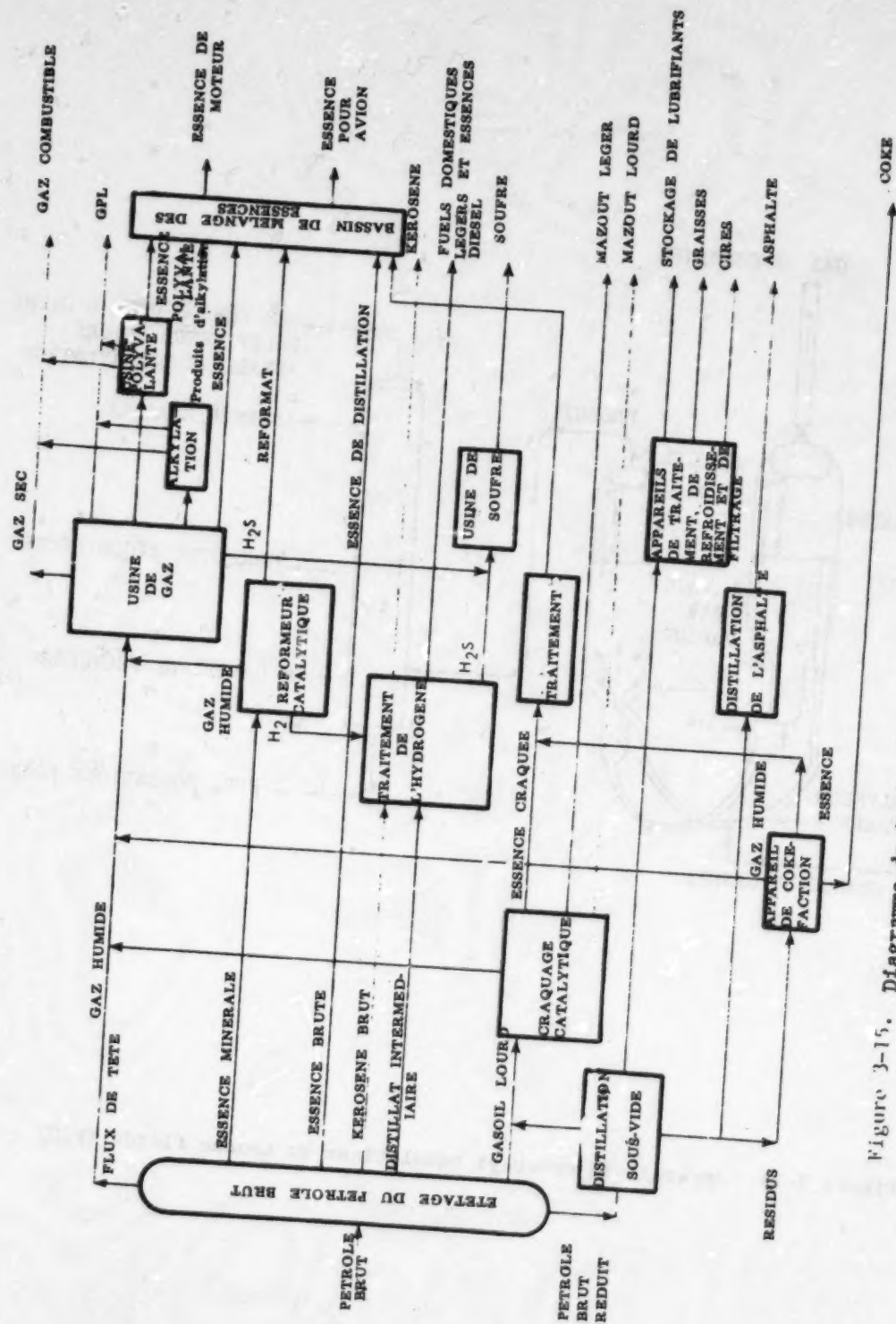


Figure 3-15. Diagramme de traitement dans une raffinerie moderne

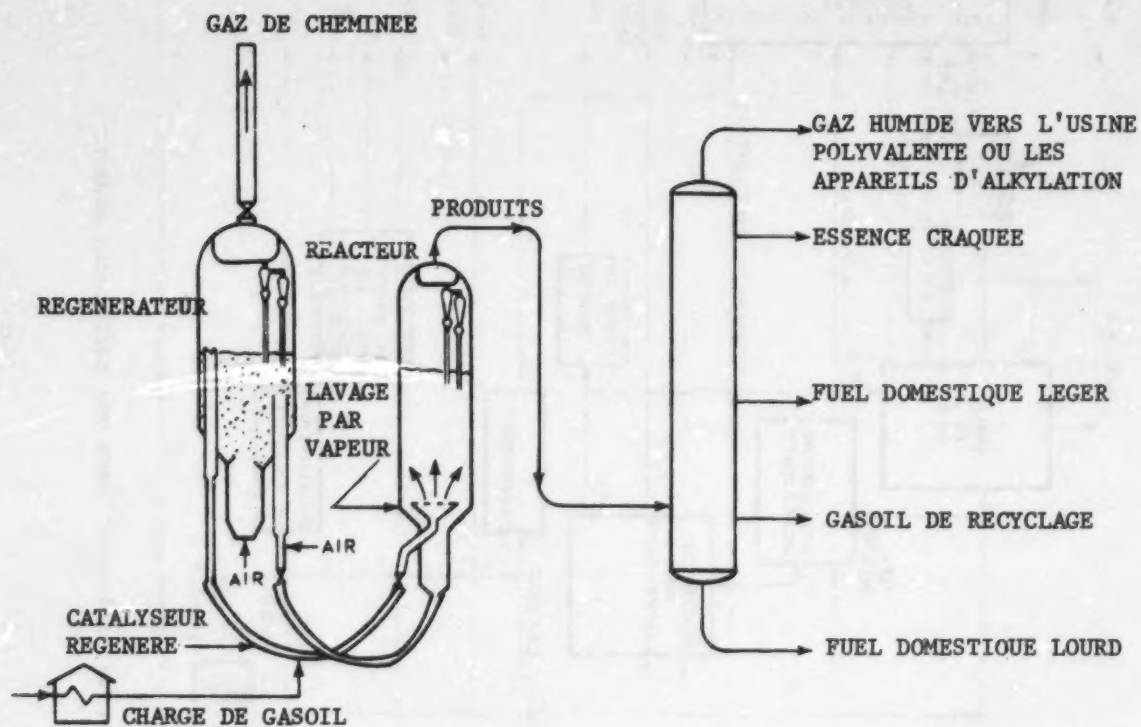


Figure 3-16. Appareil de craquage catalytique en couche fluide (FCC)

Tableau 3-18. EMISSIONS DE NO_x PROVENANT D'OPERATIONS UTILISANT
LE PETROLE OU LE GAZ NATUREL. ETATS-UNIS, 1967.

Opérations	Consommation de combustible ^a	Facteur d'émission ^b	Emissions de NO _x	
			Variations, ppm	Quantité, Mkg / an
Production de pétrole et de gaz				
Gaz				
Réchauds et chaudières	14,00 ^c	3 200 ^d	25-200	45
Moteurs	3,50 ^c	12 300 ^e	250-2 500	44
Pétrole				
Moteurs diésel	1170 ^{f,g}	26 ^h		31
Sous-total Production				120
Usines à gaz				
Réchauds et chaudières	7,00 ^c	3 040 ^d	25-200	12
Moteurs	7,35 ^c	68 800 ^e	1 000-3 500	509
Turbines	0,42 ^c	3 200 ⁱ	50-200	2
Sous-total usines à gaz				523
Oléoducs de gaz				
Moteurs	12,33 ^c	116 900 ^e	1 500-3 500	1 448
Turbines	3,96 ^c	3 200 ⁱ	50-200	13
Sous-total oléoducs de gaz				1 461
Raffinage				
Gaz				
Réchauds et chaudières	46,90 ^f	3 360 ^d	25-200	157
Moteurs	1,32 ^f	69 630 ^e	1 000-3 500	79
Turbines	1,52 ^f	3 200 ⁱ	50-200	5
Pétrole				
Réchauds et chaudières	6400 ^f	8 ^h	50-400	51
Divers				8
Sous-total raffinage				300
Total des émissions de NO _x				2 404

^a Consommation de pétrole en dm³/an.
Consommation de gaz en km³/an.

^b Facteurs d'émission du pétrole kg/m³.
Facteurs d'émission du gaz µkg/m³.

^c Référence 56.

^d Référence 57.

^e Référence 58.

^f Référence 59.

^g Référence 60.

^h Référence 61.

ⁱ Voir tableau 3-5.

auxiliaire et de l'air préchauffés, afin de produire de la vapeur.

Les réchauds de traitement des raffineries sont soit le haut-fourneau employé pour des dégagements de chaleur au-dessus de 84,4 GJ/heure ou le haut-fourneau vertical cylindrique utilisé pour une chaleur inférieure à 158 GJ/h. (L'un quelconque de ces deux types peut être utilisé entre 84,4 et 158 GJ/h). Les combustibles peuvent être liquides, gazeux, ou les deux à la fois. Les brûleurs à gaz opèrent avec un excès d'air de 10 à 40 pour-cent, les brûleurs à liquide avec 20 à 80 pour-cent. Les températures de cuve sont de 470 à 750 K.

Les émissions de NO_x dans les industries du gaz et du pétrole résultent de la combustion de combustible dans les réchauds et chaudières de traitement de moteurs à combustion interne utilisés pour faire fonctionner les compresseurs et les générateurs électriques, des régénérateurs de craquage catalytique, et des brûleurs d'oxyde de carbone. Les quantités émises ont été estimées pour 1967 de la façon indiquée dans le Tableau 3-18. La consommation d'essence diesel était considérée comme résidu plus fuel diesel dans l'usage de la compagnie pétrolière " ⁶⁰ moins le fuel domestique " consommé dans les raffineries " ⁵⁹ ; toute l'essence diesel était supposée avoir été utilisée dans les dispositifs amorceurs des moteurs diesel-- usage possédant le facteur d'émission le plus important. La consommation de gaz dans la production de gaz et de pétrole était estimée par soustraction du gaz utilisé dans les usines de gaz et les pertes estimées pour l'usage sur le gisement ; la consommation de gaz pour les raffineries (c.à.d. gaz naturel, GPL et gaz de raffinerie) était calculée comme gaz naturel, en se basant sur la chaleur de combustion ; la consommation par les "réchauds et les chaudières", les "moteurs" et les "turbines" était basée sur les capacités indiquées par la ^{57, 62, 63} Pipe Line Industry.

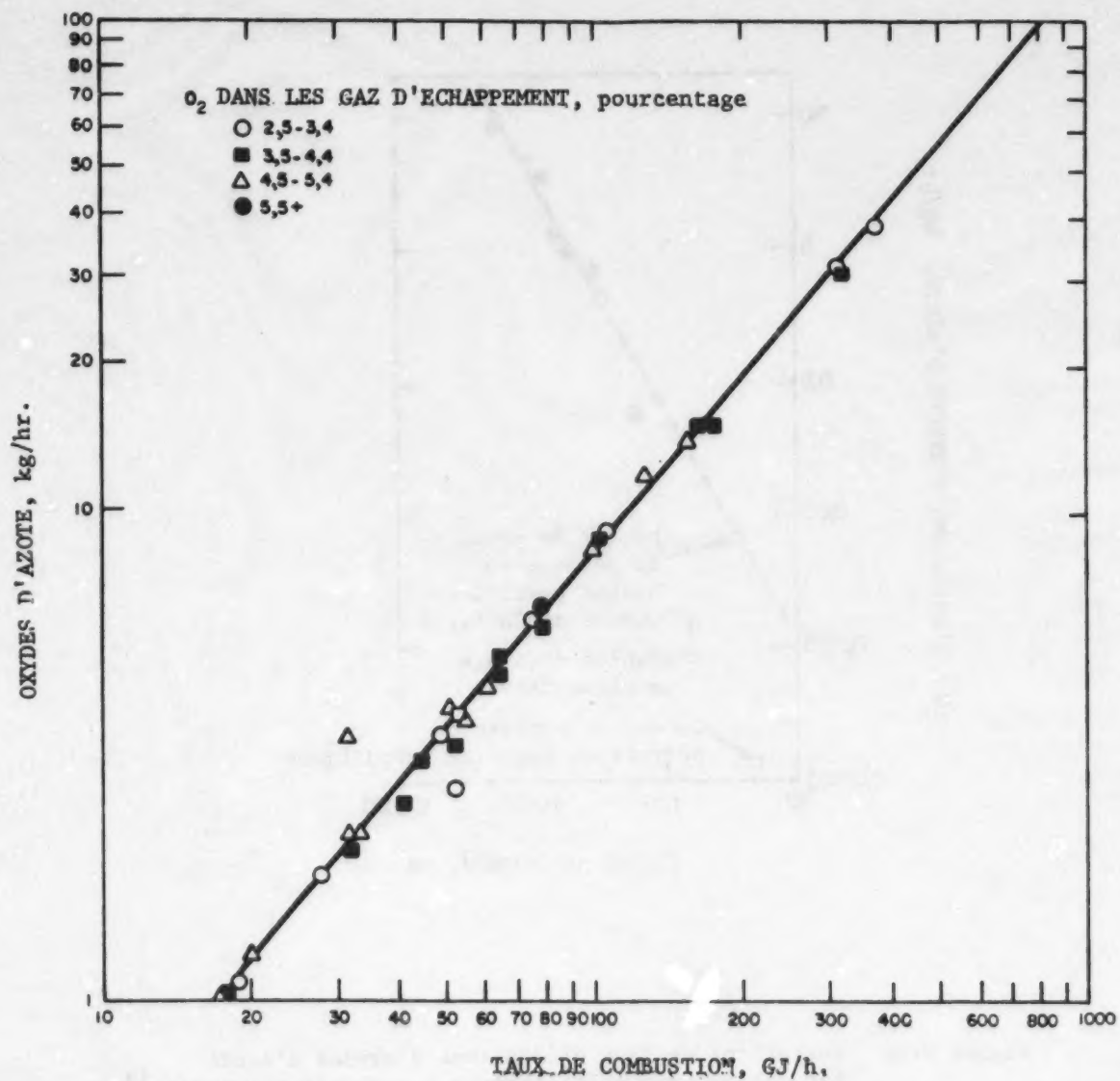


Figure 3-17. Emissions d'oxydes d'azote par un haut-fourneau de raffinage.⁵⁷

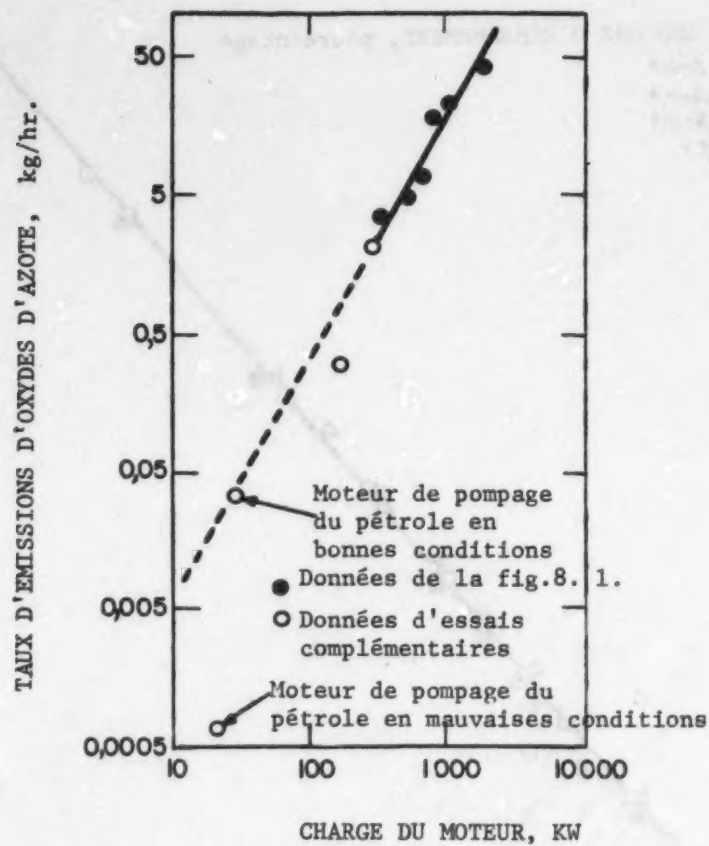


Figure 3-18. Variations de taux d'émissions d'oxydes d'azote par des moteurs stationnaires à combustion interne.⁵⁸

Les facteurs d'émission pour les réchauds à gaz sont dérivés de la Fig. 3-17. Cette relation entre le taux de production de NO_x et le taux combustible - combustion, ainsi que les dimensions des hauts-fourneaux et moteurs pour diverses applications, est basée sur l'étude faite par les industries du gaz et du pétrole.^{57, 62} Les facteurs d'émission pour les moteurs diesel et les hauts-fourneaux à mazout viennent de Duprey. Les facteurs d'émission pour les moteurs à gaz sont basés sur la Fig. 3-18,⁶⁴ reproduite d'une étude faite par Mills et al, tandis que les facteurs d'émission pour les moteurs à turbine à gaz proviennent du Tableau 3-18.

Les émissions de NO_x estimées pour le craquage catalytique dans les régénérateurs sont de 2,7 Mkg/an et pour les chaudières d'oxyde de carbone de 5,5 Mkg/h. Le craquage de 670 000 m³ /jour d'une nouvelle charge émet du NO_x à un taux de 0,011 kg/m³. Le 0,011 kg/m³ est un poids moyen pour les appareils de craquage catalytique à lit fluidisé du mobile ; le NO_x contenu dans le gaz d'échappement du craquage catalytique serait environ 10 fois supérieur, si l'on se base sur les facteurs de Duprey³⁸, ce qui n'est pas vérifié par d'autres données.⁶⁴ En BRD, la capacité de craquage catalytique est d'environ 6,6 Gkg de pétrole brut. Avec un facteur d'émission de 0,17 kg/m³ de charge nouvelle *, il en résulte une émission de NO_2 d'environ 1,53 Mkg.

* Pour les facteurs d'émission utilisés voir : "Compilation of Air Pollutant Emissions Factors". U.S. Department of Health, Education and Welfare 1972.

66

Chacune des 75 chaudières d'oxyde de carbone américaines, émet
⁶⁴
 environ 9,7 kg/h. Les données fournies par Mills et al. donneraient
 40,8 Mkg/h de NO_x ; ceci est plus important que la quantité produite dans
 un haut-fourneau classique avec des températures de flamme bien plus
 élevées ; on considère donc que cette quantité est trop élevée.

Peu de données sont disponibles pour les moteurs à gaz, et les
 facteurs d'émission peuvent ne pas être représentatifs. Dans la Fig. 3-18,
 les valeurs élevées pour de gros moteurs à gaz reflètent probablement
 des mélanges de pauvre combustion, une surcharge, une vitesse faible et
 autres variables favorisant d'importantes émissions de NO_x (Section 5.3) ;
 les valeurs données pour de plus petits moteurs sont probablement pour
 des moteurs à aspirations naturelle, opérés à de très grande vitesse avec
 des mélanges de combustion riche--variables qui favorisent une faible
⁶⁷
 émission de NO_x. Les valeurs rapportées par Mills et al. reflètent
 probablement ces variables, et non l'importance du moteur par elle-même.
 Ainsi donc, la Fig. 3-18 est un moyen d'interpolation. L'extrapolation
 de la corrélation pour les moteurs plus gros que 1490 kW, les plus
 importants testés ne fut pas faite ; les facteurs d'émission dérivés
 du moteur à 1490 kW furent étendus aux plus gros moteurs. Le facteur d'émission
 Duprey, basé sur des essais faits sur des moteurs à gaz dont l'importance
⁵⁸
 moyenne était de 261 kW donne des estimations d'émission pour les
 oléoducs et usines à gaz de seulement 181 et 127 Mkg/an de NO_x.

Les sources de NO_x dans les industries du pétrole et du gaz sont
 données en pourcentage par rapport à toutes les sources se trouvant aux
 Etats-Unis, dans le Tableau 3-19 (année 1967). L'usage intérieur des
 raffineries en BRD est estimé, pour le fuel domestique à 4,2 Gkg et pour
^{8 3 15}
 le gaz de raffinerie à environ 7×10^3 m (138 x 10¹⁵ J), ce qui crée
 environ 53,5 Mkg de NO_x (estimé comme étant du NO₂).

Tableau 3-19. EMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE PROVENANT
D'OPERATIONS AU PETROLE ET AU GAZ
NATUREL, ETATS-UNIS, 1967.

Opérations	Pourcentage/Emissions totales en 1967
Production de pétrole et de gaz	0,8
Usine de gaz	3,7
Oléoduc	10,3
Raffinage	2,1
Total	16 9

3.3.4. Procédés Métallurgiques

Les émissions provenant des processus de métallurgie interviennent lors de la production de fer en gueuses et la production d'acier.

3.3.4.1 Production de Fonte en Gueuses

Le haut-fourneau est l'élément central pour la réduction du minerai de fer, en présence de coke et de chaux pour produire de la fonte en gueuses. La seule réaction significative apparaît lorsque le jet d'air chaud, envoyé dans le four par un haut-fourneau par l'intermédiaire de tubes appelés tuyères, entre en contact avec le coke et relâche de l'oxyde de carbone. Cet oxyde de carbone en excès (par rapport à la quantité nécessaire à la réduction du minerai), plus les autres gaz et particules, forment les 3 630 à 4 540 kg de gaz de haut-fourneau créés par tonne de fonte en gueuses produite. Ce gaz contient environ 1 pour-cent d'hydrogène et 27 pour-cent d'oxyde de carbone ; sa valeur thermique est approximativement de 3 430 kJ/m³ 68. De 18 à 24 pour-cent de ce gaz est utilisé comme combustible pour le chauffage des trois fours (deux de chaleur et un de soufflage) généralement associés à chaque haut-fourneau.

Un four de haut-fourneau (de 7,9 à 8,5 m de diamètre et de 36,6m de hauteur) possède une chambre de combustion grossièrement cylindrique s'étendant jusqu'à la partie supérieure et possédant une surface de chauffage en damier sur sa base. Les gaz de combustion passent par ce damier de briques par un courant opposé, puis se dirigent vers la cuve. Contrairement aux régénérateurs classiques (qui évacuent la chaleur produite dans les gaz de combustion), le four brûle le combustible et emmagasine la chaleur, laquelle est réutilisée pour préchauffer l'air du fourneau.

La faible valeur thermique des gaz de haut-fourneau indique que, du fait de la dilution et de la faible température de flamme, le contenu en NO_x des gaz d'échappement du four est faible (de 1,7 à 6,6 ppm NO_x , moyenne de 3,6 ppm). Cependant, l'émission de NO_x est estimée à 11,8 kg/h ou 103 000 kg/an pour un haut-fourneau type. Le 1er Janvier 1969 aux Etats-Unis, 154 haut-fourneaux étaient en opération; ils produisaient 15,7 Mkg/h, ou 0,6 pour-cent des émissions industrielles totales de NO_x aux Etats-Unis en 1965.

En 1971, 71 haut-fourneaux étaient en fonctionnement en BRD (environ 70% des 98 en place). Avec un facteur d'émission de NO_x de 11,7 kg/h ou 114 000 kg/an pour un haut-fourneau type, les émissions de NO_x s'élèveront à environ 10,71 Mkg (calculées sous forme de NO_2).

3.3.4.2 La Production de l'Acier -- Aux Etats-Unis, la fabrication de l'acier par le procédé de four à sole (Four Martin) est en constante régression depuis 1956 (année de pointe) ; cette méthode représentait alors 90 pour-cent, ou 93,5 Gkg de la production totale. En 1967, la production avait décliné de 55 pour-cent. Vers 1972, elle devait être de seulement 22,7 Gkg. On suppose qu'entre 1980 et 1990, cette méthode aura été complètement abandonnée. La production d'acier en BRD pour 1950-1971 est donnée dans la Figure 3-19.

Le Four à sole (Four Martin) -- Ce type de fourneau, de même que les fours de fonte de verre (Section 3.3.6) est à la fois à réverbère et régénérateur. Il est à réverbère parce que la charge est fondue dans un foyer creux par une flamme passant au-dessus de la charge et par radiation du dôme surchauffé. Il est régénérateur parce que les gaz de la combustion provenant de la chambre

71

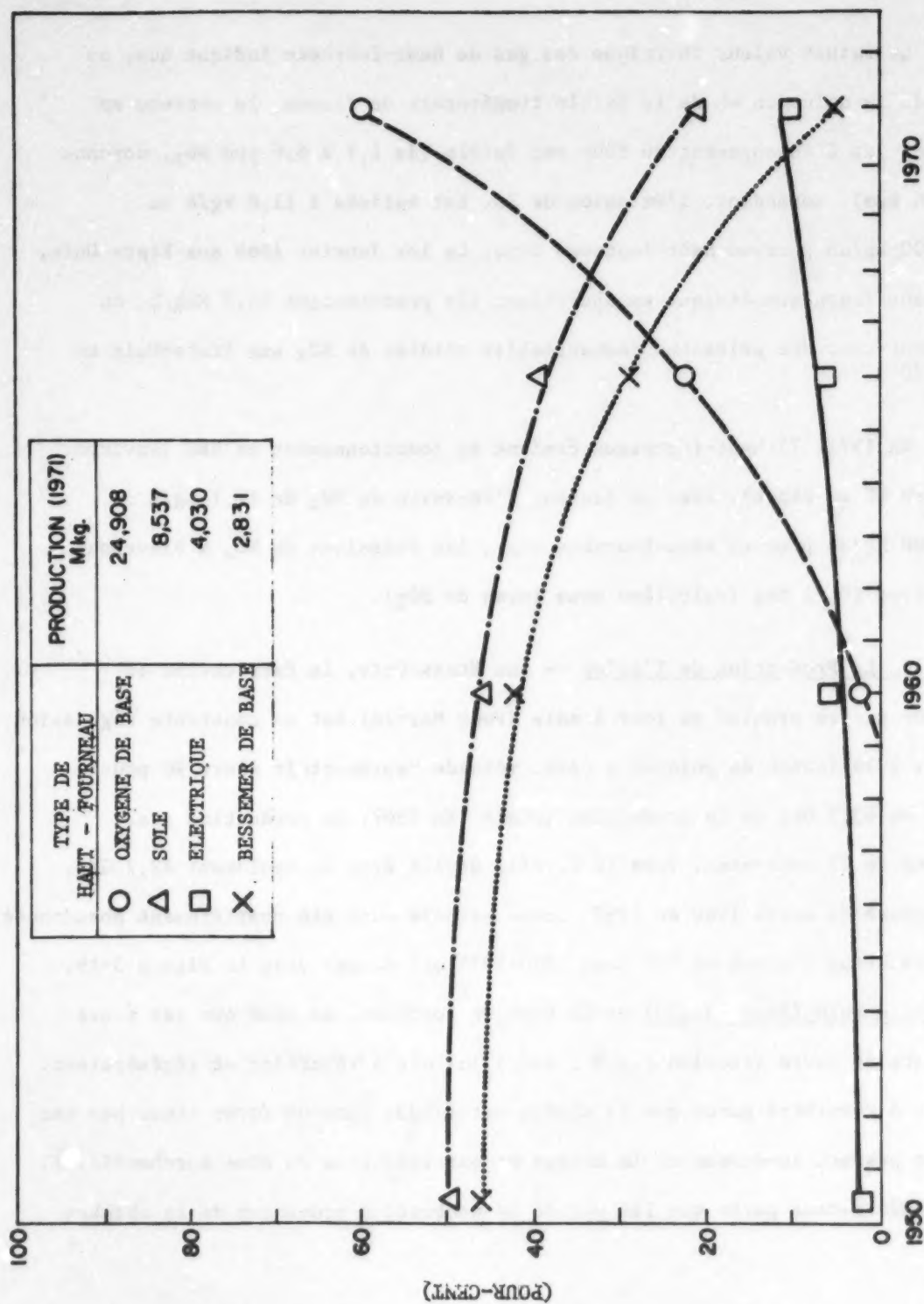


Figure 3-19 . Production d'acier en BRD, 1950-1971. 72

de réverbération s'accumule et dans une chambre tapissée de briques, ou "damier", qui préchauffe l'air qui entre, lorsque le cycle s'inverse. Le combustible (gaz du haut-fourneau) de même que l'air de combustion, sont pré-chauffés par le damier pour obtenir les hautes températures requises.

Dans un four à sole, la charge (métal chaud provenant du haut-fourneau plus fonte en gueuses, ferraille et chaux) est chauffée pendant à peu près 10 heures au mazout (combustible le plus courant) et de l'air en excès jusqu'à une température aussi élevée que la chambre réfractaire le permet. Ces conditions favorisent la formation de NO_x . L'analyse d'échantillons provenant de dix cuves de four à sole montre une gamme d'émanations s'étalant entre 22,9 et 671 ppm, avec une moyenne de 243 ppm. Une série d'essais indiquait une moyenne de 320 ppm. Ces analyses étaient faites alors qu'un jet d'oxygène était en action pour favoriser les réactions de production d'acier.⁷³

On estime que 220 kg de NO_x sont émis par la production de 181 000 kg d'acier. Ces calculs sont basés sur l'utilisation de 3,7 MJ/kg d'acier⁷⁴ et la production de 0,32 nKg/J de NO_x . En 1969, la production américaine d'acier⁶⁹ était de 128 000 Mkg, dont 43 pour-cent était produit dans des fours à sole. Cela représente à peu près 67,1 Mkg de NO_x , soit 2,7 pour-cent des émissions industrielles totales de NO_x , aux Etats-Unis, en 1965.⁷¹ Avec un taux d'émission estimé à 339 kg de NO_2 pour 200 000 kg d'acier en BRD, il y avait environ 15,3 Mkg de NO_x (estimé sous forme de NO_2) émanés en 1971.

Les Fours à Coke -- Le coke est essentiel dans la fabrication de fonte en gueuses et d'acier, et les fours à coke sont généralement partie intégrante

complexe sidérurgique. La cokéfaction classique se fait sur de longs rangs de fours à fentes avec des flancs ou parois de retenue en briques de silice et des espaces ou tubes-foyers entre les chambres où le combustible brûle pour fournir la chaleur. Chaque kilo de charbon chargé dans le trou situé sur la partie supérieure des fours, puis carbonisé, nécessite de 2,3 à 2,7 MJ et des températures de tubes-foyers aussi élevées que 1 750 K⁷⁵. La période de chauffe de 18 heures pour la distillation destructive du charbon produit du gaz non condensable, qui, sur une base sèche, a une valeur calorifique d'environ 21 200 kJ/m³. Approximativement 35 pour-cent de ce gaz est utilisé pour chauffer le four. La chaleur des gaz de combustion s'accumule dans un damier de briques, et préchauffe l'air de combustion lorsque le cycle s'inverse; ce cycle régénérateur économise le combustible et augmente la température de flamme.

En 1969, les Etats-Unis produisaient 58 Gkg de coke à partir de 84,5 Gkg de houille grasse. En moyenne, les besoins en charbon étaient de 1,46 kg par kg de coke produit.⁶⁹

On a tendance actuellement à construire des fours à coke plus élevés -- de 5,0 à 5,8 m au lieu de 4,0 à 4,3 m habituels-- de manière à augmenter la charge de houille de 75 pour-cent environ.⁷⁶ Cette augmentation, due en partie aux températures plus élevées permises par des matières réfractaires améliorées et des éléments de chauffage plus uniformes, augmentera les émanations de NO_x.

L'analyse d'échantillons de gaz de cheminée de fours à coke indiquait de 41 à 50 ppm de NO_x, et une moyenne de 45 ppm. Un autre test donnait une moyenne de 28 ppm.⁷³ En 1967, la carbonisation de 83,5 Gkg de houille

émettait plus de 5,5 Mkg de NO_x , ou 0,23 pour-cent des émissions industrielles de NO_x aux Etats-Unis, en 1965.⁷¹ Selon les études d'émission faites aux Etats-Unis, il y avait environ 765 000 kg de NO_x (estimé sous forme de NO_2) émis par la production de coke en BRD, pour l'année 1971.

Les Fours Cubilot -- Le cubilot est identique au haut-fourneau. Sa fonction est de faire fondre la ferraille et la fonte en gueuses qui seront ensuite traités pour la production d'acier. Ces gaz d'échappement contiennent de l'oxyde de carbone récupérable (il est brûlé pour préchauffer le souffle d'air).⁷⁶

Les conditions de réduction dans le cubilot ne produisent pas la quantité de NO_x qu'on pourrait attendre de températures aussi élevées. Les données indiquent 13 ppm de NO_x dans les gaz de sortie, soit 0,05 kg/1 000 kg de métal produit.⁶⁴ Un questionnaire type sur 1 680 fonderies existant aux Etats-Unis montre que 13,2 Gkg de pièces de fonte étaient produits par des fours-cubilot en 1966; sur cette base, on estime que les cubilots à fonte émettaient 730 000 kg de NO_x . La production de pièces de fonte en BRD est d'environ 4,3 Gkg par an (1960-1971).⁷⁷ L'émission de NO_x , par rapport aux autres émissions est négligeable (306×10^3 kg NO_2 /an).

Les Fours à Oxygène Basique -- Le courant inférieur de soufflage, depuis 1870 caractéristique du procédé Bessemer de raffinage dans la production d'acier, a été rapidement remplacé par le courant supérieur de soufflage -- procédé actuellement le plus employé. Le soufflage par le haut, employant de l'oxygène pur de commerce, est une caractéristique du four à oxygène basique (FOB).⁷⁸

Si on laisse brûler l'oxyde de carbone, du NO_x se forme lorsque le gaz chaud réagit avec l'air extérieur au fourneau (de 30 à 80 ppm, ou 0,18 à 0,5 kg/1 000 kg d'acier).⁷⁹ Ceci peut être évité par un système de hotte qui recueille les gaz pour d'autres utilisations, mais si ces autres utilisations comprennent leur usage comme combustible, du NO_x sera quand même produit.

Autres Types de Fourneaux -- Des fours utilisant le préchauffage de l'air de combustion soit par régénération, soit par récupération, sont également utilisables dans les fours de réchauffage et d'égalisation. L'analyse des gaz de cheminée de fours d'égalisation a donné des valeurs moyennes de NO_x allant de 25,8 à 21,5 ppm.⁷³ Ces valeurs sont proches de celles des émissions de fours à coke (45,6 et 28,3 ppm), mais considérablement plus basses que les valeurs de fours à sole (243 et 320 ppm). Les émissions de NO_x dans les gaz de cheminée des fours d'égalisation sont estimées à 4,99 Mkg/an aux Etats-Unis, si l'on se base sur 0,04 kg/1 000 kg d'acier en lingots produit, et une production totale de 115 Gkg/an.^{64, 73}

Opération de Frittage -- Les opérations de frittage diffèrent quelque peu des opérations classiques de haut-fourneau. De fines matières ferrugineuses sont mélangées avec un combustible (du menu de coke en général), étalées sur une grille mobile et enflammées par des brûleurs à gaz; la combustion, maintenue par de l'air venant de dessous la grille, produit une matière utilisable par le haut-fourneau. L'analyse des gaz de cheminée produits par le frittage donne des valeurs de NO_x de 47,2 à 36,3 ppm.⁷³ Ce NO_x est estimé à 24,5 Mkg aux Etats-Unis, si l'on se base sur 0,5 kg/1 000 kg de matière frittée,⁷³ et une production de matière frittée

de 46,3 Gkg/an.⁶⁴ Ce NO_x est estimé à à peu près 24,5 Mkg/h
(calculé comme NO_2), si l'on se base sur 0,72 kg/1 000 kg
de la production de matière frittée d'environ 32 Gkg/an.^{77, 80}

Les émissions provoquées par l'industrie sidérurgique et ses
traitements auxiliaires sont principalement des fumées noires ou
rousses, de la poussière et des particules. On considère généralement
comme nuisibles l'anhydride sulfureux, l'oxyde de carbone, et les
odeurs. Une preuve visible de la présence de NO_x a été obscurcie par
de fortes émissions de particules. Les émissions de NO_x qui apparaissent
ont été attribuées en grande partie à la combustion de fuels domestiques
et de gaz et, en partie également, à la combustion d'oxyde de carbone,
produit des procédés de traitement.

3.3.5 Les Fours à Ciment, Calcaire et Céramiques

Le four -- rotatif, vertical, en tunnel ou en nids d'abeille-- est
utilisé pour la production de ciment non broyé et la chaux vive, ainsi
que la cuisson de produits céramiques. Le four rotatif est le plus employé
dans l'industrie du ciment. Le four rotatif et le four à cuve verticale
sont tous les deux extensivement employés pour la combustion du calcaire.
Quant à la cuisson des céramiques, le four en tunnel est utilisé pour les
articles les plus petits et les plus fragiles, tandis que le four en nids
d'abeilles est employé pour de plus gros éléments tels que tuyaux de
drainage.

Le ciment non broyé est produit en faisant graduellement chauffer des
mélanges moulus très fins de calcaire, argiles, schistes et marnes (soit

en charge sèche, soit en boue humide) jusqu'à des températures de 1870 K,⁸¹ dans des fours rotatifs. Un four rotatif est un cylindre en acier, 2,5 à 7,6 m de large et 45,7 à 213,5 m de long, enveloppé dans une matière réfractaire, légèrement incliné, qui tourne à peu près 1 t/mn. La matière brute chargée par le haut est partiellement fondue dans l'atmosphère non réductrice, à mesure qu'elle est agitée vers le bas, cela pendant une période de 2 à 4 heures ; les gaz de combustion s'élèvent de la base où le combustible est brûlé par de l'excès d'air pré-chauffé. L'air de combustion est chauffé à son entrée par le mélange, ce qui uniformise la chaleur interne et donne une chaleur maximum plus élevée. Le mélange, après avoir été finement moulu et mélangé avec une petite quantité de gypse qui fixe l'ensemble, est vendu dans le commerce sous le nom de ciment de Portland.

La capacité de chaque four a été augmentée au cours de ces dernières années jusqu'à plus de 17 Mkg/jour, mais de 3,4 à 7,7 Mkg/jour reste la production représentative de l'ensemble de l'industrie. En 1967, 183 usines américaines produisaient environ 67 Gkg de ciment⁶⁹ et utilisaient une moyenne de 7,74 GJ/1 000 kg de ciment (Tableau 3-20). En BRD, le combustible consommé par l'industrie du ciment est tel que l'indique le Tableau 3-21 ; la BRD produit 35 Gkg de ciment par an, dans 96 usines.^{82,83}

Les fours verticaux, d'abord utilisés pour la combustion du calcaire, ont été remplacés en grande partie par des fours rotatifs, mais quelques nouveaux types améliorés de fours verticaux doivent apparaître.⁸⁴ La capacité limite, qui était un désavantage majeur, a été augmentée à 454 000 kg/jour, ce qui équivaut aux fours rotatifs modernes. Les fours verticaux ont une valeur thermique plus importante que les fours rotatifs :

Tableau 3-20. COMBUSTIBLES CONSOMMES PAR L'INDUSTRIE DU CIMENT
AUX ETATS-UNIS, 1967.

Combustible	Consommation	Valeur thermique équivalente, TJ	Pourcentage du Total
Charbon	8 252 Mkg	249 000	51
Pétrole	793 dam ³	32 000	7
Gaz naturel	4 500 hm ³	207 000	42

Tableau 3-21. CONSOMMATION DE COMBUSTIBLES PAR L'INDUSTRIE DU CIMENT,
EN BRD, 1971.

Combustible	Consommation	Valeur thermique équivalente, TJ	Pourcentage du Total
Charbon	300 Mkg	9 400	5
Mazout			
Distillat	22 Mkg	900	
Résidu	2 800 Mkg	117 200	68
Gaz naturel	935 hm ³)		
Gaz de boue	6,6 hm ³)	32 700	19
Courant électrique	3,8x10 ⁹ kWh	13 700	8
Total		173 900	100

Tableau 3-22. CONSOMMATION DE COMBUSTIBLES PAR L'INDUSTRIE DE
LA CHAUX EN BRD, 1971.

Combustible	Consommation	Valeur thermique équivalente, TJ	Pourcentage du Total
Charbon	810 Mkg	25 500	50
Pétrole			
Distillat	74 Mkg	3 100	6
Résidu	109 Mkg	4 600	9
Gaz naturel	468x10 ⁶ m ³)		
Gaz de boue	3x10 ⁶ m ³)	16 300	31
Electricité	576x10 ⁶ kWh	2 100	4
Total		51 600	100

5,81 MJ/kg pour les fours verticaux et 8,14 MJ/kg pour les rotatifs.

Si la pierre de calcaire est presque essentiellement du carbonate de calcium (CaCO_3), elle porte le nom de calcaire riche. Si 30 à 45 pour-cent du carbonate de calcium est déplacé par du carbonate de magnésium (MgCO_3), elle porte le nom de calcaire dolomitique. L'une ou l'autre de ces pierres de calcaire perdent du gaz carbonique (CO_2) et forment de la chaux vive, lorsqu'ils sont chauffés; on doit éviter une trop grosse chaleur si l'on veut obtenir une haute qualité de chaux vive; une longue période de chauffage à des températures de frittage de 1 199 à 1 615 K produit de la chaux dolomitique complètement carbonisée, que l'on utilise pour le revêtement réfractaire des hauts-fourneaux. La chaleur produite est récupérée pour préchauffer l'air de combustion. La chaleur dissocie la pierre de calcaire par progression vers l'intérieur de la pierre, à mesure que la température augmente. Une augmentation graduelle de température étant préférable, le four rotatif est particulièrement conçu pour la calcination de la pierre de calcaire.

En 1968, la production américaine de chaux était de 16,80 Gkg pour 206 usines. De ce total, 63 pour-cent était produit par 33 usines.⁶⁹ Une valeur de 7 MJ/kg était utilisée pour estimer les conditions thermiques de 1968 à 118 000 TJ. La production de chaux en BRD, pour l'année 1971, est donnée dans le Tableau 3-22.

L'industrie de la céramique produit une multitude de produits comprenant les produits réfractaires, les émaux vitreux, les withérites, les abrasifs, les produits de structure en argile et les minéraux céramiques. Les plus gros fours sont de deux types : en tunnel et en nids d'abeilles. Le four en tunnel est de 0,61 à 3,05 m de largeur, de 1,22 à 2,44 m de hauteur et de 22,8 à 30,5 m de longueur, avec des brûleurs à gaz ou à mazout disposés près du centre. La matière qui va être brûlée se déplace lentement vers la

zone chaude et se refroidit progressivement en s'éloignant du centre ; l'air de combustion entre par l'ouverture de sortie, et est pré-chauffé à mesure qu'il entre en contact avec la matière chaude se trouvant dans le four. Dans les fours en nids d'abeilles, le diamètre peut aller jusqu'à 18,3 m, et les brûleurs sont espacés tout au long de la périphérie; les gaz de combustion sont dirigés vers le dôme, puis vers le bas ils passent par la matière céramique posée sur le fond, s'écoulent par des tuyaux aménagés sous le fond et qui les transporte jusque vers une cuve, celle-ci est généralement commune à quatre fours.

Les particules sont les éléments polluants principaux du ciment, de la chaux et des fours à céramique, mais une formation appréciable de NO_x est produite par les fours à ciment et à chaux. Des estimations de ces émissions ont donc été faites pour les Etats-Unis pour l'année 1967, (Tableau 3-23), basées sur la consommation de combustible (Section 3), et sur des corrélations entre le taux de production de NO_x et l'apport de chaleur dans l'appareil de combustion⁸⁵ (Fig. 3-20). Les estimations pour les émissions de NO_2 dans les fours de la BRD, sont données dans le Tableau 3-24. Peu de données ont été rapportées sur les émissions de NO_x pour les fours à céramique en tunnel et en nids d'abeilles. Pour les fours en tunnel opérant au gaz, et utilisés pour des articles tels que des potteries, les résultats de cinq tests variaient entre 3 et 66 ppm, avec une moyenne de 24 ppm.⁸⁷ Un four en nids d'abeilles qui peut traiter 907 000 kg de produits en céramique requiert un apport de chaleur qui peut s'élever à 15,8 GJ/heure. Si l'on se base sur certaines estimations de facteurs d'émission, il produira 1 kg/h de NO_x s'il fonctionne au gaz, et 2,2 kg/h s'il opère au mazout; si quatre fours ont la même cuve de gaz en commun, les émissions de NO_x seront de 4 kg/h pour l'opération au gaz, et de 8,6 kg/h pour le mazout.

Tableau 3-23. ESTIMATION DES EMISSIONS DE NO_x PAR
DES FOURS, AUX ETATS-UNIS, 1967.

App. de traitement	NO _x , Mkg	Pourcentage du total
Fours à ciment	98	0,8
Fours à chaux	19	0,15
Fours à céramique	<u>19</u>	<u>0,15</u>
Total	136	1,1

Tableau 3-24. ESTIMATION DES EMISSIONS DE NO_x EN BRD, 1971,
BASEE SUR LA CONSOMMATION DE COMBUSTIBLE.

App. de traitement	Valeur thermique équivalente, TJ	Emission de NO ₂ , Mkg/h
Fours à ciment	160 000	53,5
Fours à chaux	49 500	13,7
Fours à céramique	24 200	7,6

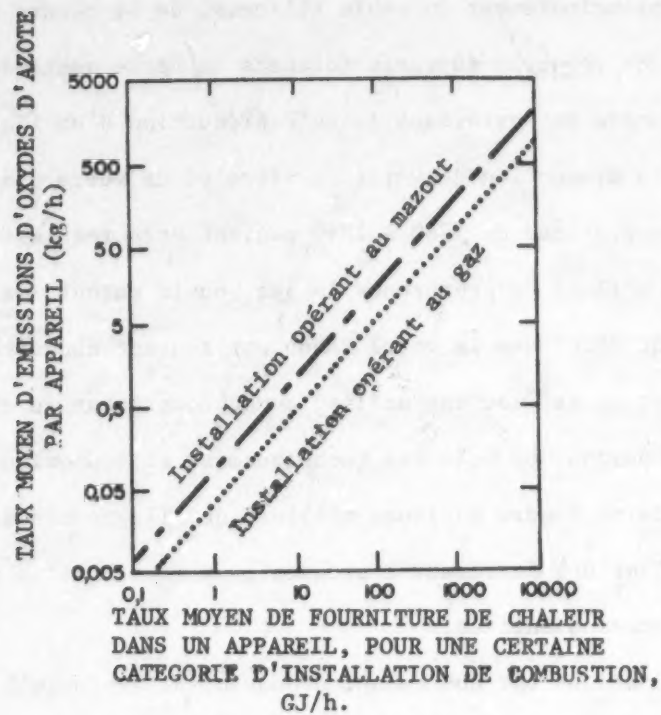


Figure 3-20. Estimation de la moyenne d'émissions d'oxydes d'azote par des installations de combustion similaires.⁸⁶

3.3.6 Fabrication du Verre

L'industrie de fabrication du verre produit des récipients en verre, de la fibre de verre, du verre plat, et du verre spécial. Les matières premières sont principalement du sable siliceux, de la cendre de soude, du calcaire et des rognures de verre (déchets de verre concassés). De façon à faire fondre ces matériaux jusqu'à production d'un liquide visqueux, pour la production de verre de vitre et de verre plat par exemple, des températures de 1780 à 1840 peuvent être requises. Pour cette fonte, on utilise de préférence le gaz, ou le mazout, mais pas le charbon. Etant donné que le verre fondu est souvent conducteur, un chauffage électrique est souvent utilisé comme complément au chauffage par combustion, partout où cela est techniquement et économiquement possible. Pour faire fondre quelques milliers de kilogrammes de verre spécial, on utilise des fourneaux à creuset ; un four continu est utilisé pour de plus grandes quantités.

Les fours continus ont une capacité pouvant aller jusqu'à 1,27 Mkg et une production journalière allant jusqu'à 0,27 Mkg. La Fig. 3-21 est une vue en coupe d'un four à régénération à ouverture latérale, type.⁸⁸ Il est représentatif des fours à production de récipients en verre et verres spéciaux : la charge est introduite par la gauche, ou "côte fonte", est chauffée directement par les flammes et la couronne réfractaire de fonte ; à mesure que la masse entre en fusion, elle passe dans la "zone d'affinage" et enfin par la gueule submergée de la cloison à pont dans la "zone de travail". Les gaz de combustion provenant de la zone de fonte retiennent une quantité considérable de chaleur, laquelle est récupérée dans un régénérateur ou une chambre de briques, en damier. Lorsque

le cycle de combustion s'inverse, l'air de combustion est préchauffé lorsqu'il passe par les briques. Le pré-chauffage économise le combustible et augmente la température de la flamme.

Une variation du four à porte latérale est le four à porte arrière, dans lequel un seul brûleur remplace de multiples brûleurs, et est situé à une extrémité du four. Le type de combustion influence peut-être les émissions de NO_x . Les gaz de combustion suivent un chemin en U et entrent dans une chambre en damier pour la récupération de chaleur; le renversement du cycle est similaire à celui d'un fourneau à ouverture latérale. Il existe de nombreuses variations dans la construction et le type de combustion, par exemple la combustion directe et l'émission régénératrice avec combustion à une seule extrémité.

Les gaz d'échappement provenant des cuves de fonte du verre représentent les émissions principales dans l'industrie de fabrication du verre. Le fonctionnement de ces cuves est identique à celui des fours à sole utilisés dans la production de l'acier; la construction régénératrice en damier absorbe la chaleur des gaz de combustion, et la relâchent ensuite lorsque l'air de combustion entre. Ceci est possible grâce à une soupape reversible qui, alternativement, amène chaque partie du damier en cycle de chauffage ou de refroidissement. Cette alternance d'intense combustion à haute température et de trempe peut augmenter les émissions de NO_x jusqu'à des niveaux cinq fois plus importants que ceux obtenus dans une chaudière à relâchement équivalent de chaleur. Cette remarque se base sur des mesures d'émission de NO_x de 0,373 nkg/J pour la combustion dans les cuves et une moyenne de 40 GJ/h de gaz,⁶⁷ comparés à 59,0 pkg/J pour un équipement de combustion normale de cette taille (voir Fig. 3-17). La combustion normale

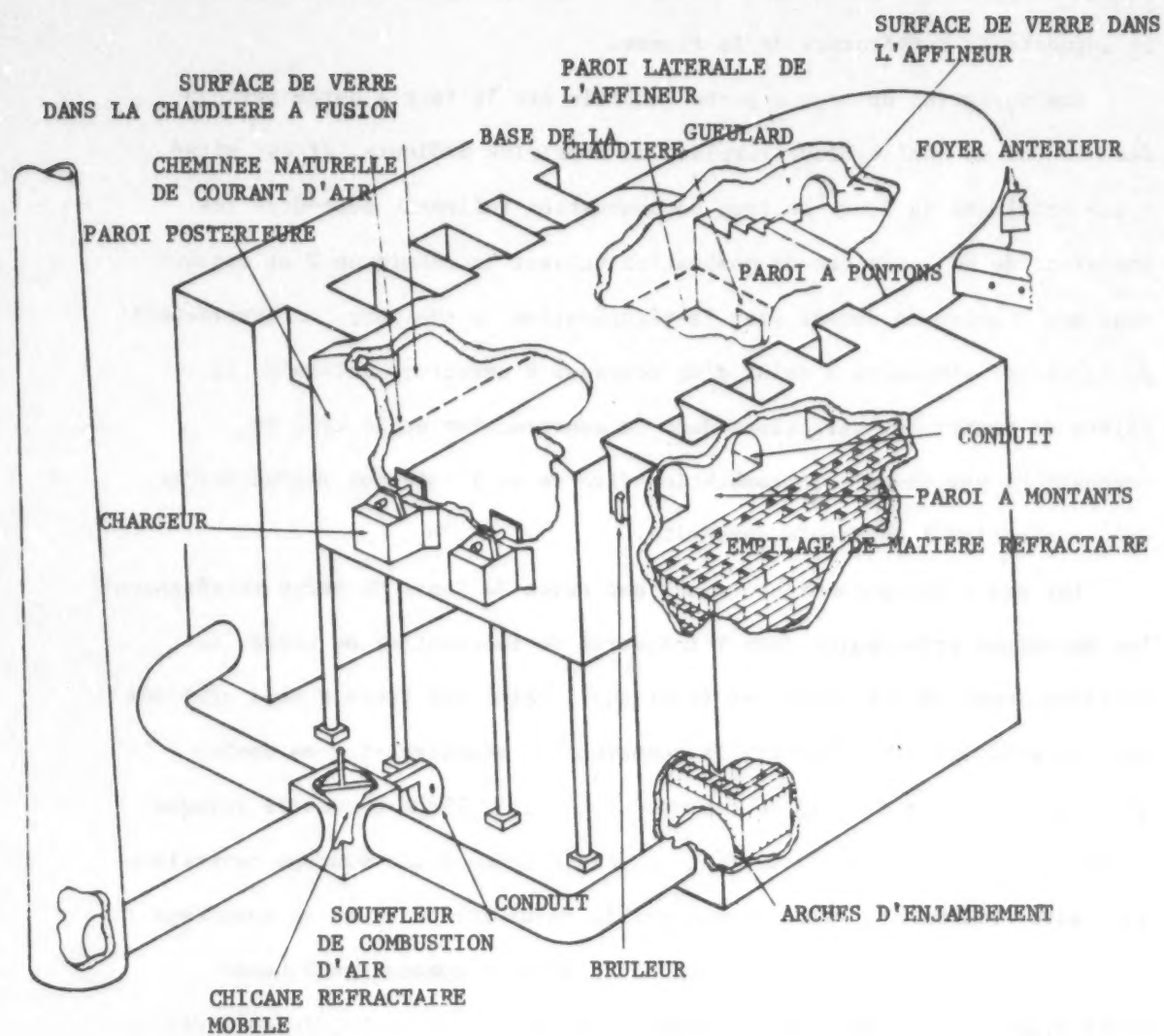


Figure 3-21. Four de fusion du verre, régénérateur, à ouverture latérale.

fournit le moins de chaleur demandée pour le recuit et la trempe douce du verre, lesquels ne sont que des sources mineures de NO_x .

Aux Etats-Unis, les émissions de NO_x par l'industrie du verre étaient d'environ 100 Mkg en 1967, soit 1,3 pour-cent du NO_x total basé sur l'usage de combustible en 1962⁸⁹ et la production de verre en 1962 et 1967.⁹⁰ En BRD, la production de verre était d'environ 3,2 Gkg en 1970. La consommation d'énergie (1971)⁹¹ est donnée dans le Tableau 3-25. Un appareil de fusion de verre de 272 000 kg/jour, actuellement le plus important, produit à peu près 97 GJ/h et décharge environ 36,2 kg/h de NO_x , si l'on se base sur un facteur d'émission de 0,373 Mkg/J. Ce facteur provient d'essais faits à Los Angeles, Californie, sur des gaz produits par la fusion de verre et contenant des concentrations de NO_x s'étalant entre 435 et 1 320 ppm, avec une moyenne de 570 ppm.⁶⁶

Le type de four et de combustion montrés dans la Fig. 3-21 est identique à celui utilisé en sidérurgie avec les fours à sole. Les analyses chimiques des gaz de cheminée d'un four à sole allumé avec 70 pour-cent de gaz et 30 pour-cent de mazout, variaient entre 500 et 800 ppm de NO_x , avec une moyenne de 700 ppm. Des résultats similaires étaient obtenus pour quatre fours à verre : de 435 à 1 320 ppm, avec une moyenne de 570 ppm.⁶⁷ D'autres analyses de gaz d'échappement provenant d'un gros four à gaz régénérateur montraient 137 ppm de NO_x au moment de la fusion de verre ambré et 725 ppm pour du verre de plomb.⁸⁸

3.3.7. Diverses Autres Sources d'Emission

3.3.7.1 La Production de Fibres Réfractaires -- La production de fibres telles que la laine minérale et la laine de verre, requièrent la fonte de matière réfractaire à 422 K. Pendant le passage dans un courant de vapeur surchauffée ou d'air chaud, les globules fondues en suspension se multiplient

Tableau 3-25. CONSOMMATION D'ENERGIE EN BRD (1971)⁹¹

Type de combustible	Consommation	Valeur thermique équivalente, TJ	Pourcentage
Charbon	7 Mkg	200	--
Pétrole			
Distillat	278 Mkg	11 700	14
Résidu	763 Mkg	31 800	39
Gaz naturel	746x10 ⁶ m ³	26 000	40
Gaz de boue	346x10 ⁶ m ³	6 300	
Courant électrique	1 590x10 ⁶ kWh	5 700	7
Total		81 500	100

et forment de longues fibres.⁹² Celles-ci sont assemblées en nappes et utilisées pour l'isolation. De 3,60 à 4,50 Mkg/an de fibres aluminosiliceuses sont produites.⁹³ Aucune donnée particulière n'est connue sur les émanations de NO_x pendant la production des fibres.

3.3.7.2 Fours d'Expansion de Perlite -- La perlite est une pierre volcanique vitreuse. Lorsqu'elle est rapidement chauffée, l'eau contenue dans ses petites perles la fait se dilater en une matière cellulaire blanche de faible densité.⁹⁴ En 1967, quelques 324 Mkg de perlite dilatée étaient produits,⁹⁵ dont 90 pour-cent environ était utilisé comme aggrégat dans le plâtre et le béton. Pratiquement tous les fourneaux sont chauffés avec du gaz naturel et requièrent des températures de 1 020 à 1 254 K. Dans un four, 19 ppm de NO_x était trouvé dans les gaz d'échappement.⁹⁶

3.3.7.3 Fours de Cuisson et de Séchage -- Les fours de boulangers, les fours à noyau de sable dans les fonderies, les fours de cuisson de peinture, les fours de vulcanisation du plastique et les fours de séchage de coton minéral⁹⁷ peuvent avoir une combustion directe (les produits de combustion sont en contact avec la matière à traiter) ou à combustion indirecte (de l'air chaud circule dans le four). Bien que certains fours fonctionnent au mazout, la combustion au gaz est la plus souvent utilisée. L'air de combustion n'a pas besoin d'être pré-chauffé du fait que les températures d'opération sont de 350 à 610 K. Les gaz de combustion sont directement lâchés dans l'atmosphère, à moins qu'ils ne contiennent des produits qui nécessitent l'usage d'un brûleur de post-combustion. Bien qu'un nombre relativement important de fours de ce type soient employés, leurs besoins moyens en chaleur est faible, environ 13 GJ/h. Les émissions

de NO_x par les cheminées ont été mesurées de 10 à 40 ppm.⁹⁶

3.3.7.4 Les Séchoirs par Dispersion -- L'industrie des détergents est un grand consommateur de séchoirs par dispersion. Dans le séchage par dispersion, un liquide très finement dispersé entre en contact avec un gaz à haute température, provenant soit d'un élément chauffant de combustion directe à gaz ou à mazout, soit d'un élément chauffant indirect si l'atmosphère doit être contrôlée. Un cyclone séparateur ou une poche sont souvent utilisés pour séparer le produit séché des gaz chauds.⁹⁸ Les besoins en chaleur sont d'environ 16 GJ/h et le NO_x dans le gaz de cheminée a été mesuré à environ 7 ppm.⁹⁶

3.3.7.5 Opérations de Soudure -- Les hautes températures nécessitées par la soudure à l'arc électrique et à l'oxyacétylène (2 200 K) favorisent la production de NO_x . Avec une ventilation restreinte, les quantités de NO_x à une distance de 150 mm de l'arc⁹⁹ varient d'une trace à presque 35 ppm, dépendant de l'opération et de ses conditions. On estime qu'aux Etats-Unis, les opérations de soudure contribuent pour 63 500kg/an environ de NO_x polluant l'atmosphère. Cette estimation est basée sur trois faits : que le courant gazeux dans toute la soudure soit de 4,7 dm³/s, que la concentration de NO_x soit de 10 ppm, et d'autre part que les données indiquées par Los Angeles, Californie, soient représentatifs des Etats-Unis.

3.3.7.6 Les Précipitateurs Electrostatiques -- Les précipitateurs électrostatiques possèdent une série d'électrodes à haute tension (de 20 000 à 100 000 volts monophasé) qui produisent une décharge en couronne ionisant les molécules de gaz et chargeant les particules qui passent dans son champ.

Les particules chargées se déplacent vers des surfaces de charge contraire, et sont retirées du courant gazeux. On suppose que la décharge en couronne forme de l'ozone et de l'oxygène atomique, qui peuvent réagir avec de l'azote pour former du NO_x . Les données obtenues avec des précipitateurs placés sur des chaudières à charbon n'indiquent aucune formation de NO_x ; d'autres données aussi valides indiquent une diminution de NO_x . On n'a pas encore réussi à élucider ce problème et d'autres recherches sont à faire. Jusqu'à ce que des informations valables soient obtenues, les précipitations électrostatiques peuvent être considérés comme émetteurs de NO_x .

3.3.7.7 Exposition Prolongée en Agriculture -- Le NO_2 se forme dans les silos dès les premiers jours qui suivent leur remplissage ¹⁰⁰, ceci du fait d'une action bactérielle anaérobie dans le fourrage vert. Des quantités suffisamment importantes (probablement plus de 40 ppm) sont produites pour entraîner une coloration; ainsi donc, les gaz d'ensilage peuvent contenir des concentrations locales de NO_x très élevées.

REFERENCES

1. The Effects of Air Pollution. National Center for Air Pollution Control. PHS Publication Number 1556. 1967 18 p.
2. Duprey, R. L. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. National Center of Air Pollution Control. Durham, N. C. PHS Publication Number 99-AP-42. 1968. 67 p.
3. Reference Book of Nationwide Emissions. National Air Pollution Control Administration. Durham, N. C. U.S. DHEW, PHS, CPENS.
4. Robinson, E. et R. C. Robbins. Source Abundance and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants. Stanford Research Institute Menlo Park, Calif. Final Report. SRI Project PR-6755, Février 1968, p. 75.
5. Robinson, E. et R. C. Robbins. Source, Abundance and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants. Stanford Research Institute Menlo Park, Calif. Final Report. SRI Project PR-6755, Février 1968. p. 85.
6. Boilers, Heaters, and Steam Generators. Dans : Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J. A. (ed.). National Center for Air Pollution Control. Cincinnati, Ohio. PHS Publication Number 999-AP-40. 1967. p. 540.
7. Power. 110 : Octobre 1966.
8. Elonka, S. Oil and Gas Engines : This Year's Survey Includes 873 Engines Located Around the Globe. Power. 112:S12-S19, Octobre 1968.
9. Estimations de Marché - Documentation Privée.
10. U.S. Energy Outlook -- An Initial Appraisal 1971-1985. Volume 2. An Interim Report of the National Petroleum Council. Novembre 1971.
11. U.S. Automotive Domestic Control-Heating Equipment in Use, 1959-1967. In: Petroleum Facts and Figures, 1967 ed. New York, Institut Américain du Pétrole, 1967. O. 181.
12. Crude Petroleum and Petroleum Products, Décembre 1967. Mineral Industry Surveys; Petroleum Statement, Monthly. Bureau of Mines. Washington, D.C. Mars 22, 1968. p. 25.
13. Lynn, D.A. et T. B. McMullen. Air Pollution in Six Major U.S. Cities as Measured by the Continuous Air Monitoring Program. J. Air Pollution Control Assoc. 16: 186-190, Avril 1966.
14. Turner, D.B. The Diurnal and Day-to-Day Variations of Fuel Usage for Space Heating in St. Louis, Missouri. Atmos. Environ. 2:339-351, Juillet 1968.

15. Halitsky, J. Some Aspects of Atmospheric Diffusion in Urban Areas. Dans: Symposium: Air Over Cities. Robert A. Taft Sanitary Engineering Center. Cincinnati, Ohio. Technical Report Number SEC-TR-A62-5. 1961. p. 217-228.
16. Mills, J. L. et al. Emissions of Oxides of Nitrogen from Stationary Sources in Los Angeles County; Oxides of Nitrogen Emitted by Medium and Large Sources. Joint District Federal, State, and Industry Project. Los Angeles County Air Pollution Control District, Los Angeles, Calif. Report Number 3, Avril 1961. 51 pages.
17. Black, R. J. et al. The National Solid Wastes Survey. Presented at Annual Meeting of the Institute for Solid Wastes of the American Public Works Association. 1968.
18. NAPCA Reference Book of Nationwide Emissions. National Air Pollution Control Administration. Raleigh, N. C. (publié prochainement).
19. Zu Drucksache VI/2710 des deutschen Bundestages; Materialienband zum Umweltprogram der Bundesregierung; Bon 1971.
20. Rose, A. H. , Jr., et al. Air Pollution Effects of Incinerator Firing Practices and Combustion Air Distribution. J. Air Pollution Control Assoc. 8(4):297-309, Février 1959.
21. Gerstle, R.W. et D. A. Kemnitz. Atmospheric Emissions from Open Burning. J. Air Pollution Control Assoc. 17:324-327, Mai 1967.
22. Manny, E. H. et S. Skopp. Potential Control of Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources. Presented at 62nd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. New York. Juin 22-26, 1969.
23. Gerstle, R. W. et R. F. Peterson. Atmospheric Emissions from Nitric Acid Manufacturing Processes. National Center for Air Pollution Control. Cincinnati, Ohio. PHS Publication Number 999-AP-27. 1966. 89 p.
24. Hellmer, L. Make Strong Nitric Acid Directly. Hydrocarbon Process. 45:183-188, Novembre 1966.
25. Andersen, H. C. , W. J. Green, et D. R. Steel. Catalytic Treatment of Nitric Acid Tail Gas. Ind. Eng. Chemic. 53:199-204, Mars 1961.
26. Inorganic Chemicals and Gases. Current Industrial Reports Series M28A-1967. Bureau of Census. Washington, D.C. Mai 5, 1969. 28 p.
27. Zu Drucksache VI/2710 des deutschen Bundestages, Materialienband zum Umweltprogram der Bundesregierung; Bon 1971.
28. Ammonium Nitrate. Hydrocarbon Process. 46:149, Novembre 1967.
29. Miles, F. D. Nitric Acid -- Manufacture and Uses. London, Oxford University Press, 1961. 75 p.

30. Ammonium Nitrate. Hydrocarbon Process. 46;149, Novembre 1967.
31. Mineral Industry Surveys; Explosives, Annual. Bureau of Mines. Washington, D. C.
32. Documentation privée prêtée par la "Esso Research and Engineering Co."
33. Zu Drucksache VI/2710 des deutschen Bundestages; Materialienband zum Umweltprogramm der Bundesregierung; Bonn 1971.
34. Goldbeck, M. , Jr., et F. C. Johnson. Process for Separating Adipic Acid Precursors (E.I. Du Pont de Nemours and Co., U.S. Patent No. 2,703,331). Official Gazette U.S. Patent Office 692(1):110, Mars 1, 1955.
35. Lindsay, A.F. Nitric Acid Oxidation Design in the Manufacture of Adipic Acid from Cyclohexanol and Cyclohexanone. Special Suppl. to Chem. Eng. Sci. 3:78-93, 1954.
36. Burrows, L.A., R.M. Cavanaugh, et W.M. Nagle. Oxidation Process for Preparation of Terephthalic Acid (E. I. Du Pont de Nemours and Co. , U.S. Patent No. 2,636,899). Official Gazette U.S. Patent Office. 669(4):1209, Avril 28, 1953.
37. Synthetic Organic Chemicals--U.S. Production and Sales. U.S. Tarrif Commission.
38. Duprey, R.L. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. National Center for Air Pollution Control, Durham, N.C. PHS Publication Number 999-AP-42. 1968. 67 p.
39. Courtesy of John Wiley and Sons, Inc. , Crater, W. deC. Nitration. Dans: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Standen, A. (ed.). Vol. 9. New York, Interscience Publishers, 1952. p. 314-330.
40. Matsuguma, H. J. Nitrobenzene and Nitrotoluenes. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Standen, A. (ed.). Vol. 13, 2d ed. New York, Interscience Publishers, 1967. p. 834-853.
41. Urbanski, T. Chemistry and Technology of Explosives, Jeczalikowa, I. and S. Laverton, (Trs.). Vol. I New York, MacMillan Co., 1964. 635 p.
42. Documentation privée de E. I. DuPont de Nemours and Co. Mars 1969.
43. Cook, M. A. The Science of High Explosives (ACS Monograph Series Number 139). New York, Reinhold Publishing Corp., 1958. 440 p.
44. Fordham, S. High Explosives and Propellants. Oxford, Pergamon Press, 1966. 224 p.
45. Documentation privée de A. J. von Frank. Allied Chemical Corp. Octobre 2, 1969.

46. Apparent Consumption of Industrial Explosives and Blasting Agents in the United States, 1967. Mineral Industry Surveys; Explosives, Annual. Bureau of Mines. Washington, D.C. Mars 1969. 14 p.
47. Biazzi, M. Biazzi Process. Dans: Chemistry and Technology of Explosives, Ornafe, W. et S. Laverton, (Trs.). Vol. II. Oxford, Pergamon Press, 1965. p. 114.
48. Russo, R.S. NAAP Pollution Advisory Committee Meeting, Newport Army Ammunitions Plant, Newport, Inc. Janvier 30, 1969. National Air Pollution Control Administration. Washington, D.C. Février 13, 1969.
49. Higgins, F. B. , Jr. Control of Air Pollution from TNT Manufacturing. Presented at the 60th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. Cleveland. Juin 11-16, 1967.
50. Summary Report of Air Pollution Evaluations at Volunteer Army Ammunition Plant, Tynes, Tenn., 1967. U.S. Army Environmental Hygiene Agency. Edgewood Arsenal.
51. Fertilizer Technology and Usage, McVickar, M. H. et al (eds.). Madison, Wisconsin, Soil Science Society of America, 1963. 464 p.
52. Documentation privée de Chevron Research Co. Février 1969.
53. McGannon, H. E. The Making, Shaping and Treating of Steel. 8th ed. Pittsburgh, United States Steel Co. 1964. 1300 p.
54. Kerns, B. A. Chemical Suppression of Nitrogen Oxides. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 4(3):263-265, Juillet 1965.
55. Decker, L. Incineration Technique for Controlling Nitrogen Oxides Emissions. Presented at the 60th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. Cleveland. Juin 11-16, 1967.
56. Minerals Yearbook 1967, Vol. I-II. Bureau of Mines. Washington, D.C. 1968. 1262 p.
57. Bartok, W. et al. Systems Study for Nitrogen Oxide Control Methods from Stationary Sources. NAPCA Contract PH-22-68-55. Report Number GR-2-NOS-69. 1969.
58. Bonamassa, F. Emissions to the Atmosphere from Eight Miscellaneous Sources in Oil Refineries. Joint District, Federal and State Project for the Evaluation of Refinery Emissions. Los Angeles County Air Pollution Control District. Los Angeles, Calif. Report Number 8. Juin 1958.
59. Crude Petroleum, Petroleum Products, and Natural-Gas-Liquids. Mineral Industry Surveys; Petroleum Statement, Monthly. Bureau of Mines. Washington, D.C.

60. Shipments of Fuel Oil and Kerosene in 1967. Mineral Industry Surveys; Fuel Oil Shipments, Annual. Bureau of Mines. Washington, D.C. Août 7, 1968. 12 p.
61. Duprey, R.L. Compilation of Air Pollutant Emission Factors. National Center for Air Pollution Control. Durham, N.C. PHS Publication Number 999-AP-42. 1968. 67 p.
62. Documentation privée de A.R. Cunningham. Avril 29, 1969.
63. Kridner, K. Growth of the U.S. Gas Transmission Operations. Pipe Line Ind. 26:35-40, Juin 1967.
64. Mills, J. L. et al. Emissions of Oxides of Nitrogen from Stationary Sources in Los Angeles County; A Summary of Data on Air Pollution by Oxides of Nitrogen Vented from Stationary Sources. Joint District, Federal, State, and Industry Project. Los Angeles County Air Pollution Control District. Los Angeles, Calif. Report Number 4. Juillet 1961. 34 p.
65. Refining Survey. Oil Gas Journal 67(12):116, 1969.
66. Janicyck, W. et al. New Prospects in Nitric Acid Technology. Przemysl Chem. 46(1):28-31, 1967.
67. Mills, J. L. et al. Emissions of Oxides of Nitrogen from Stationary Sources in Los Angeles County; Oxides of Nitrogen Emitted by Medium and Large Sources. Joint District, Federal, State, and Industry Project. Los Angeles County Air Pollution Control District, Los Angeles, Calif. Report Number 3. Avril 1962. 51 p.
68. McGannon, H. E. The Making, Shaping and Treating of Steel. 8th ed. Pittsburgh, United States Steel Co., 1964. p. 91.
69. Statistical Abstract of the United States 1970. U.S. Bureau of the Census, Washington, D.C. 1970, p. 1972.
70. Minerals Yearbook 1967, Vol. I-II. Bureau of Mines. Washington, D.C. 1968. p. 603.
71. Crawford, A. R. et W. Bartok. Survey of NO_x Emissions in the U.S. with Projection to the Year 2000. Presented at 62d Annual Meetings, Air Pollution Control Association. New York. Juin 22-26, 1969.
72. S. 28 Eisen und Stahl, 4. Vierteljahresheft 1971 stat. Bundesamt, Wiesbaden.
73. Documentation privée
74. Thatcher, J. W. Iron and Steel. Dans: Minerals Yearbook 1967, Vol. I-II. Bureau of Mines. Washington, D.C. 1968. p. 595.
75. Russell, C.C. Carbonization. Dans: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Standen, A. (ed.), Vol. 4, 2d ed. New York, Interscience Publishers, Inc., 1964. p. 400-423.

76. Murray, R. W. Foundry Melting--Cupola vs Induction vs Arc. Iron Age. 199(19):67-71, Mai 11, 1967.
77. Eisen und Stahl, 4. Vierteljahresheft 1971 Stat. Bundesamt, Wiesbaden.
78. McGannon, H. E. The Making, Shaping and Treating of Steel, 8th ed. Pittsburgh, United States Steel Co. , 1964. p. 436-458.
79. OG Gas Recovery Equipment Raises Yield of BOF Plant. Iron Age. 198(7):78-9, Août 18, 1966.
80. D. Eickelpusch, H. Kahnwald, H. Tichy - Stahl und Eisen 92/1972/575. Der Einflub des Prozessgeschehens auf Emissions und Folgerungen zu deren Verminderung.
81. Bogue, R. H. Cement. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Standen, A. (ed.), Vol. 4, 2d ed. New York, Interscience Publishers, Inc. , 1964. p. 684-710.
82. Zement-Taschenbuch 1971, Baurerlag GmbH, Wiesbaden.
83. Statistisches Bundesamt.
84. Roberts, J. E. Lime Kiln Design-1: UCM's Vertical Lime Kiln. Chem. Eng. Prog. 49:88-91, Octobre 1963.
85. Boynton, R.S. Lime and Limestone. Dans: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Standen, A. (ed.), Vol. 12, 2d ed. New York, Interscience Publishers, Inc., 1966. p. 414-460.
86. Mills, J. L. et al. Emissions of Oxides of Nitrogen from Stationary Sources in Los Angeles County; Oxides of Nitrogen Emitted by Medium and Large Sources. Joint District, Federal, State, and Industry Project. Los Angeles County Air Pollution Control District. Los Angeles, Calif. Report Number 3. Avril 1961. 51 p.
87. Levine, S. Fifth Lime Kiln Boosts Warner Company's Capacity. Rock Prod. 70:60-62, Juillet 1967.
88. Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J. A. (ed.). National Center for Air Pollution Control. Cincinnati, Ohio. PHS Publication Number 999-AP-40. 892 p.
89. 1963 Census of Manufacturers. Vols. I, II, and III. Bureau of Census. Washington, D.C. 1966.
90. Consumer Scientific Technical and Industrial Glassware. Current Industrial Reports Series MA32E-1962 and 1967. Bureau of Census. Washington, D.C. October 25, 1963. 3 p. and August 5, 1968. 4 p. Fibrous Glass. Current Industrial Reports Series MA32J-1962 and 1967. Bureau of Census. Washington, D.C. Octobre 17, 1963, 3 p. and May 14, 1968. 1 p.
91. Stat. Bundesamt.

92. Mineral Wool Furnaces. Dans: Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J. A. (ed.). National Center for Air Pollution Control, Cincinnati, Ohio. PHS Publication Number 999-AP-40. 1967. p. 342.
93. Gould, T. R. Refractory Fibers. Dans: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Standen, A. (ed.), Voll. 17, 2d ed. New York, Interscience Publishers, Inc. 1968. p. 285-295.
94. Perlite-expanding Furnaces. In: Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J.A. (ed.).
95. Minerals Yearbook 1967, Vol. I-II. Bureau of Mines. Washington, D.C. 1968. p. 834.
96. Mills, J.L. et al. Emissions of Oxides of Nitrogen from Stationary Sources in Los Angeles County: Oxides of Nitrogen emitted by Small Sources. Joint District, Federal, State, and Industry Project. Los Angeles, Calif. Report Number 2. Septembre 1960. 73 p.
97. Core Ovens. Dans: Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J.A. (ed.). National Center for Air Pollution Control. Cincinnati, Ohio. PHS Publication Number 999-AP-40. 1967. p. 309.
98. Driers. Dans: Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J.A. (ed.). National Center for Air Pollution Control. Cincinnati, Ohio. PHS Publication Number 999-AP-40. 1967. p. 367.
99. Fay, H., P.H. Mohr, et P.W. McDaniel. Nitrogen Dioxide and Ozone Concentrations in Welding Operations. Amer. Ind. Hyg. Assoc. Quart. 18(1):19-28, Mars 1957.
100. Lowry, T. et L. M. Schuman. Silo-Filler's Disease; A Syndrome Caused by Nitrogen Dioxide. J. Amer. Med. Assoc. 162(3):153-160. Septembre 15, 1956.

4. TECHNIQUES DE LUTTE ANTI-POLLUTION

La combustion de combustibles fossiles à l'air libre entraîne la production d'oxydes d'azote (NO_x) si une énergie suffisante est libérée pour rompre les structures chimiques. Les énergies de dissociation des liens azote-azote dans l'azote atmosphérique sont plus élevées que celles des liens carbone-azote d'azote combustible -- 942 kJ/mole contre 251 à 628 kJ/mole, respectivement. Lorsque les températures sont élevées (1800 K), l'azote combustible et l'azote atmosphérique sont tous les deux sources d'azote. En conséquence, lorsque les températures de combustion sont plus basses, l'azote combustible est la source principale de NO_x dans les gaz produits, alors qu'à plus hautes températures, l'azote atmosphérique se trouve en plus grande quantité. On estime que 75% et 60% du NO_x produit par le charbon et le mazout respectivement, résultent de l'oxydation d'azote combustible. L'importance de la contribution de l'azote atmosphérique à la pollution est illustré par le fait que 1 000 ppm de NO_x a été détecté dans les gaz d'échappement d'une chaudière à haute température, utilisant le gaz naturel qui ne contient pratiquement pas d'azote. La conception des chaudières et haut-fourneaux sont des facteurs importants dans la production élevée de NO_x par la combustion de gaz naturel.

4.1 MODIFICATION DES PROCÉDES DE COMBUSTION

De hautes températures de combustion favorisent non seulement l'oxydation de l'azote atmosphérique et de l'azote combustible, mais elles favorisent également la formation de l'oxyde nitrique (NO) et de peroxyde d'azote (NO_2). Une fois formé, le NO est extrêmement stable, et les traces de concentration sont très difficiles à éliminer du gaz. Le Tableau 4-1 présente les calculs

de concentration d'équilibre dans le NO_x de l'air et des gaz d'échappement.

Dans les gaz de cheminée, la concentration de NO est généralement inférieure aux concentrations d'équilibre à la température de flamme, mais supérieure aux concentrations d'équilibre à la température des gaz de cheminée. Ceci est dû au fait que la production de NO_x , plus facilement contrôlable cinétiquement que thermodynamiquement, dépend du facteur durée - température plutôt que des températures maximum ou finale des produits de combustion. Il a été prouvé que l'oxydation de l'azote commencée au point maximum de la température de combustion, est stoppée par le refroidissement du gaz avant que la réaction complète ait eu lieu. Des techniques relativement simples ont donc été introduites, visant à réduire les températures maximum de flamme, ce qui a réduit les émissions de NO_x d'environ 50%. Du fait de la relative simplicité de cette lutte contre les émanations de NO_x par des modifications de processus de combustion, de telles techniques pourraient être la solution la moins chère et la plus facile à adopter pour de nombreux types d'équipements de combustion.

La Fig. 4-1 montre les concentrations théoriques de NO; cette courbe est basée sur des analyses types de combustibles, les conditions d'excès d'air, et un temps de résidence de 0,5 seconde.² A haute température (c.à.d. , dans l'air de la flamme) aucune émission appréciable de NO n'est produite; en-dessous de 1810 K, la formation entraînée par la fixation d'azote atmosphérique est négligeable. D'importantes solutions au problème de la réduction des émanations de NO_x sont donc diminution de la température maximum de flamme, altération du facteur durée-température dans le four, réduction de la quantité disponible d'oxygène et d'azote pour la réaction.

Tableau 4-1. CALCUL DE LA CONCENTRATION D'EQUILIBRE DES OXYDES D'AZOTE^a . (ppm)¹.

Température, K	Air		Gaz de Cheminée	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂
300	3,4x10 ⁻¹⁰	2,1x10 ⁻⁴	1,1 x 10 ⁻¹⁰	3,3 x 10 ⁻⁵
800	2,3	0,71	0,77	0,11
1 400	800	5,6	250	0,87
1 870	6 100	12	2 000	1,8

^a Pour les réactions $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ et $2 NO + O_2 \rightleftharpoons 2 NO_2$

^b 3,3% O₂, 76% N₂ dans les gaz de cheminée.

Tableau 4-2. COMPARAISON DES EMISSIONS DE NO_x PAR LE CHARBON, LE MAZOUT ET LE GAZ, POUR UNE CHALEUR EQUIVALENTE. ³

Combustible	Valeur thermique équivalente	Emissions de NO _x moyennes dans les chaudières et centrales électriques, pkg/J		
		Domestique et commercial	Industrie	Production d'électricité
Gaz naturel	38,9 MJ/m ³	47	88	160
Mazout	41,5 GJ/m ³	34-206	206	292
Charbon	27,6 MJ/kg	145	362	362

Tableau 4-3. COMPARAISON DE LA CONSOMMATION DE COMBUSTIBLES DANS DIVERS SECTEURS D'ACTIVITE, BRD (TJ)

Combustible	Domestique	Industrie ^a y compris la prod. d'électricité ind.	Production d'électricité par les services publics
Gaz ⁴	0,168	0,921 _b	0,197
Mazout ⁵	1,508	1,508 _b	0,226
Houille ⁶ grasse ⁶	0,377	1,633	0,838
Lignite ⁶	0,209	0,126	0,628

^a Y compris la production d'électricité industrielle.

^b Y compris la consommation de raffinage.

4.1.1 Substitution de Combustible

Le Tableau 4-2 illustre les variations d'émissions de NO_x suivant les différents types de combustibles. Les émissions produites par le charbon sont les plus élevées; puis viennent celles créées par le mazout; enfin, celles de la combustion au gaz. La consommation de ces différents combustibles est donnée, pour la BRD, dans le Tableau 4-3. Cependant, de récentes expériences faites dans des centrales électriques, en Californie, ont montré que les émissions provenant du gaz naturel peuvent être substantiellement plus élevées que celles provenant du mazout, particulièrement lorsque les chaudières sont importantes. D'autres observations indiquent que la combustion de combustible à contenu minimum en azote, réduit les émissions de NO_x d'environ 50 pour-cent, par rapport à un combustible "riche en soufre" qui contient une quantité relativement élevée d'azote.⁷

Certaines observations indiqueraient que, en augmentant la gravité du combustible API (c.à.d. en diminuant sa gravité spécifique), les émissions de NO_x par des moteurs diesel se trouveraient diminuées. (Tableau 4-4). La production de NO_x décroît d'environ 25 pour-cent lorsque la gravité du combustible est augmentée de $30,9^\circ$ à $42,8^\circ$ API. Cette tendance est confirmée par les faibles émissions obtenues avec le gaz naturel. Les augmentations de gravité sont accompagnées de transformations des caractéristiques du combustible, lesquelles affectent les degrés d'ébullition, la viscosité et le nombre de cétanes. Les propriétés du combustible telles que contenu en azote, rapport carbone-hydrogène ; le contenu en cendres et métaux peut également être important, mais ces effets restent à préciser. Ainsi donc, on peut modifier les émissions de NO_x en influant sur les propriétés du combustible. Cependant, l'utilisation de combustibles spéciaux augmente les frais de combustible, du fait des problèmes de disponibilité, raffinage et commercialisation qu'elle soulève.

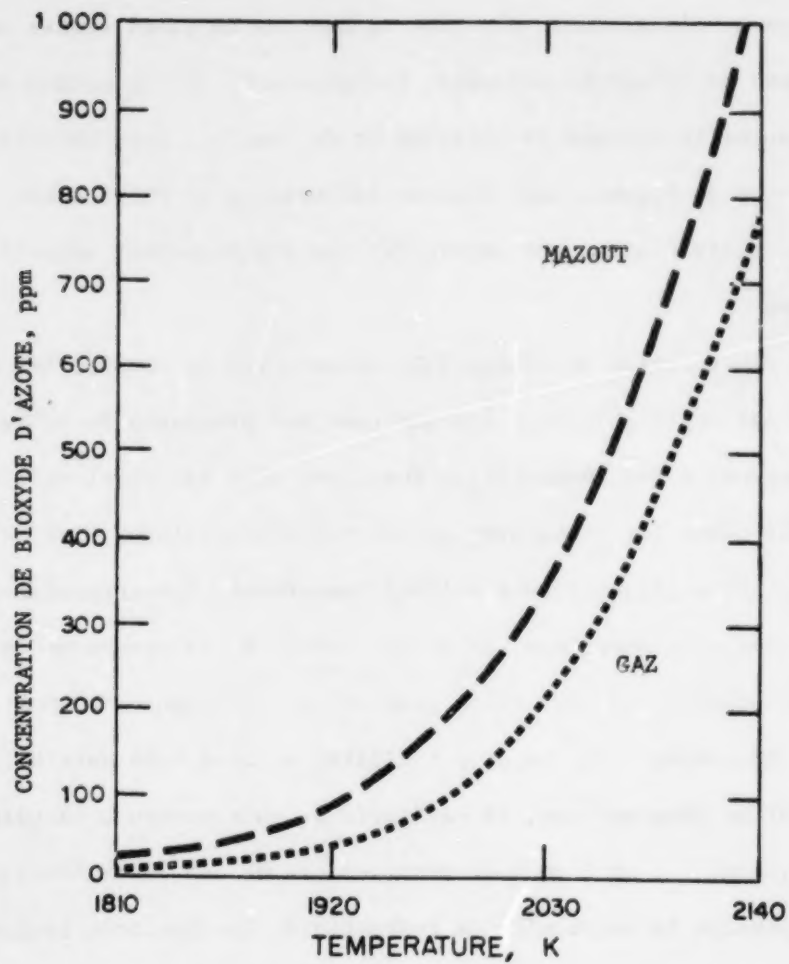


Figure 4-1. Concentration calculée d'oxyde nitrique combustion au mazout et au gaz (temps de résidence 0,5 s. air en excès).

Les techniques utilisées pour la conversion d'un certain type de combustible en un autre peuvent entraîner des transformations qui pourraient augmenter les émissions de NO_x . Par ailleurs, la conversion est un moyen d'introduire d'autres techniques de lutte contre ces émissions: la situation adéquate, l'espacement, la conception des brûleurs pour assurer le minimum de relâchement de chaleur, pour réduire la température de flamme, pour réduire les besoins en excès d'air, et pour ramener en circulation une partie des gaz d'échappement vers l'aire de la flamme.

La substitution de combustible comme moyen de réduire les émissions de NO_x est applicable pour presque tous les processus de combustion ayant recours à des combustibles fossiles. Elle est particulièrement applicable dans les chaudières de centrales électriques, les moteurs à piston stationnaires opérant du fuel domestique, les appareils de chauffage domestiques et commerciaux. En ce qui concerne les processus de combustion à petite échelle, la conversion peut ne pas être financièrement rentable; le prix du combustible, sa disponibilité, varient très sensiblement avec la situation géographique, la catégorie de consommateur, la quantité requise, etc. , et l'on doit tenir compte de ces considérations avant d'entreprendre la conversion de combustible. Une pratique trop étendue de ces substitutions pourrait affecter la structure du ravitaillement en combustible de façon adverse -- en dernier ressort, la disponibilité de combustible pour cet effet pourrait être limitée. (La disponibilité des combustibles, l'échelle des prix et la conversion sont étudiés dans la Section 4 du document AP-52, Techniques de Contrôle de la Pollution de l'Air par l'oxyde de Soufre).

Tableau 4-4. EFFET DU TYPE DE COMBUSTIBLE SUR LES EMISSIONS
DE NO_x PAR DES MOTEURS DIESEL STATIONNAIRES.^a

Caractéristiques du combustible						Référence		
API	FIA Anal., Pourcentage aromatiques	Est. nette Valeur therm. NJ/kg	Point d'ébullition ^b		Viscosité cinétique (10 ⁻⁶ m ² /s) 310 K			
			50 % dist.	final				
42,8 32,7 32,4 30,9	12	43,2	493	541	2,1	0,023	0,53	7
	28	42,5	478	594	2,4	0,023	0,54	7
	--	42,5	544	623	3,1	0,03	0,71	7
	26	42,3	544	620	3,7	0,03	0,71	7
Méthane	0	49,9	399	---	---	0,0056 ^b	0,11	8

^a Chambre de pré-combustion, turbo-chargé, vitesse nominale, rapport air-combustible d'environ 25:1.

^b Valeur effective doublée pour la correction de la turbo-charge : donnée pendant étranglement complet 72% Max. La valeur indiquée donne la pression effective et 72% de combustible stœchiométrique (c.à.d. rapport air-combustible = 24).

La conversion du chauffage au combustible par le chauffage électrique peut être un moyen de lutter contre les émissions de NO_x . Le problème est alors transféré vers la centrale productrice de l'énergie où les contrôles sont plus faciles à mettre en place. Cependant, cela peut quelquefois être la source d'énergie thermique la plus onéreuse. En 1967, il existait environ 2,5 millions d'installations de chauffage domestiques électriques, automatiques, alors qu'il y avait 29 millions d'équipements de chauffage au gaz et au mazout.⁹ L'électricité peut être utilisée pour le chauffage, la cuisine, le chauffage d'eau, le séchage du linge, etc. , et elle est commode et sans danger. La vapeur de basse pression perdue par les grosses centrales d'énergie est également employée à la place de combustibles fossiles pour le chauffage et le conditionnement d'air dans les zones urbaines.

4.1.2 Réduction de la Température de Flamme

La quantité de chaleur produite dans un haut-fourneau, l'importance de la surface de refroidissement autour de la zone de combustion, le procédé de chargement du haut-fourneau, influencent la température de flamme et donc, la fixation d'azote atmosphérique. La relation entre la température de combustion et la formation de NO_x est illustrée dans la Fig. 4-2. Si la quantité de chaleur relâchée augmente, mais non le transfert de chaleur, la température du haut-fourneau et la formation de NO_x augmentent. La formation de NO_x dans les haut-fourneaux brûlant des combustibles riches en azote, n'est pas influencée aussi sensiblement par le relâchement de chaleur et les taux d'évacuation. Avec les mêmes taux de relâchement de chaleur, les émissions varient avec le type de combustible (Fig. 4-3)². Lorsque la charge du haut-fourneau décroît (conséquence directe du taux de relâchement de chaleur), la formation de NO_x décroît. Les essais faits avec une charge maximum, diminuée de moitié puis d'un quart de la charge,

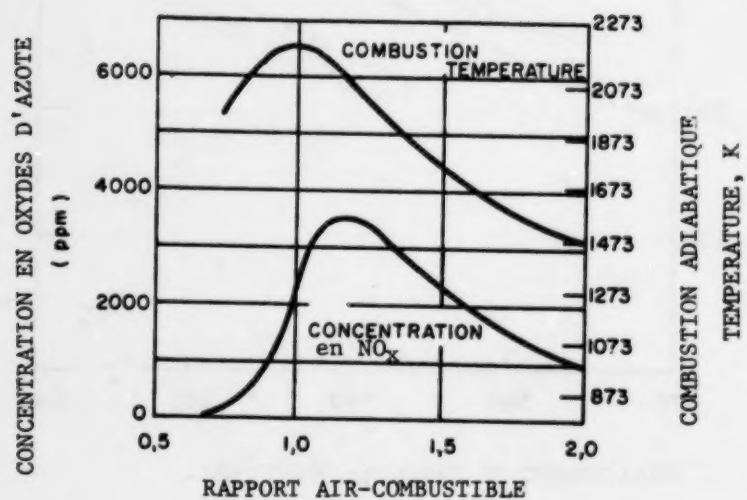


Figure 4-2. Température de combustion et contenu en oxyde nitrique (combustion de méthane dans l'air).¹⁰

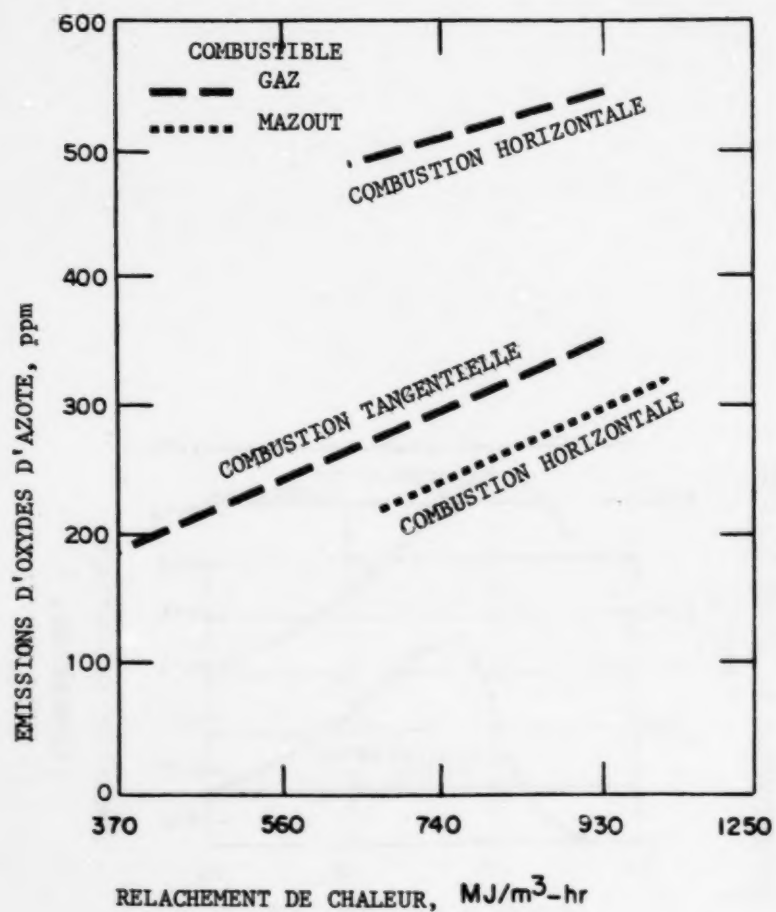


Figure 4-3. Effet de relachement de chaleur sur les émissions d'oxydes d'azote, selon le type de combustion.

donnent des valeurs de 300, 185 et 145 ppm, respectivement.¹¹

Les flammes de mazout, du fait de leur haute émissivité, peuvent perdre de la chaleur par radiation plus rapidement que les flammes de gaz non lumineuses, et elles ont donc un temps de résidence moins efficace aux températures maximum.¹² Les flammes carburées peuvent être un moyen d'augmenter l'émissivité des flammes pratiquement incolores du gaz naturel. De plus, les différences d'émissivité des divers types de combustibles devraient être évaluées de sorte que les tendances de formation minimum de NO_x soient exploitées.

4.1.3 Combustion avec Faible Excès d'Air

La combustion avec faible excès d'air est la technique la plus prometteuse et l'une des plus universellement applicables pour la réduction des émissions de NO_x . Cette technique fournit le minimum possible d'excès d'air pour qu'il y ait combustion complète du combustible (c.à.d. 10 pour-cent d'excès d'air avec 90 pour-cent d'air stœchiométrique par les brûleurs).

La combustion avec faible excès d'air a été mise au point en Grande Bretagne pour éviter la corrosion à basse température et le bouchage des chauffeurs d'air dans les chaudières à mazout.⁸ Puis, des techniciens européens introduirent de nouvelles modifications réduisant l'encrassement du haut-fourneau et l'entartrage de la surface de chauffage. Au début des années 60, cette technique devait être adoptée par certaines centrales électriques américaines fonctionnant au mazout. Des recherches faites sur des chaudières à mazout ont montré que les émissions de NO_x diminuent à mesure que le contenu en oxygène des gaz d'échappement est réduit, même lorsque le niveau d'excès d'air est élevé.² On a obtenu des réductions de 36 pour-cent dans des chaudières à combustion horizontales et de 28

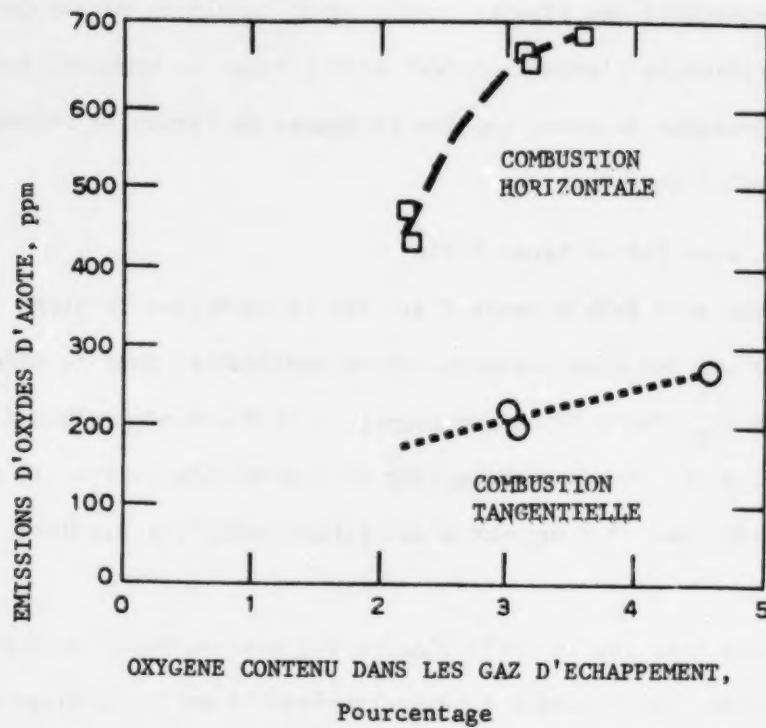


Figure 4-4. Effet d'un excès d'air sur les émissions d'oxydes d'azote de chaudière à mazout.²

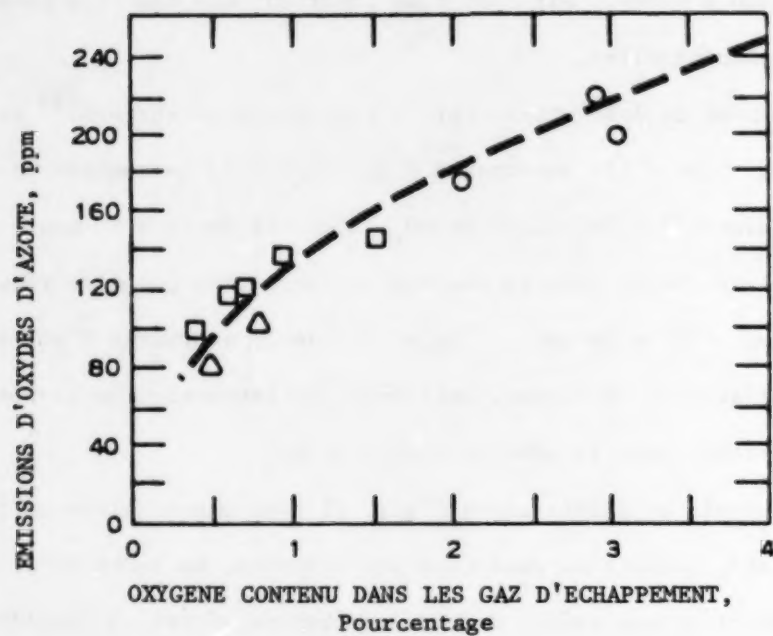


Figure --5. Emissions d'oxydes d'azote par des chaudières à mazout à faible excès d'air.¹³

pour-cent dans celles à combustion tangentielle, lorsque le contenu en oxygène des gaz d'échappement était réduit de 4,0 à 2,0 pour-cent.

(Fig. 4-4). Un autre rapport indique l'ampleur des réductions de NO_x qui sont possibles lorsque la chaudière à mazout fonctionne avec un faible excès d'air (Fig. 4-5),¹³ les mêmes effets furent obtenus dans des essais en laboratoire faits sur un appareil de chauffage domestique à mazout,¹⁴ avec un niveau d'excès d'air bien plus important que dans les grosses chaudières industrielles.

Les données de laboratoire sur la combustion de charbon,¹⁵ indiquent qu'un faible excès d'air accompagné d'un procédé de combustion en deux phases, réduisent les émissions de NO_x . L'entrée de 22 à 50 pour-cent d'excès d'air en moins dans la chambre de combustion primaire réduisait les émissions de 62 pour-cent, l'injection de 17 pour-cent d'air supplémentaire, juste sous l'aire de la flamme, améliorait la combustion de carbone de 98 à 99,2 pour-cent, avec la même réduction en NO_x .

Pour obtenir un faible excès d'air, il faut une relative uniformité du rapport air-combustible dans tous les brûleurs, de sorte qu'il ne reste pas de combustible non brûlé. Avec du charbon pulvérisé, l'équilibre entre les courants d'air primaire et de charbon dans chaque brûleur et l'équilibre du mélange de ces courants avec l'air secondaire au brûleur est difficile à obtenir. Dans les chaudières à gaz et mazout, les modifications de combustion peuvent réduire les émissions de NO_x de 30 à 50 pour-cent. Les appareils fonctionnant au charbon sont généralement à multiples brûleurs, tandis que ceux à gaz et mazout sont habituellement à brûleur unique, la comparaison directe est donc difficile. Une combinaison de remise en circulation des gaz d'échappement et d'une combustion à faible excès d'air peut éliminer la fumée

et réduire les émissions de NO_x de 60 à 70 pour-cent.

Une combustion à faible excès d'air nécessite la modification des brûleurs et des instruments supplémentaires permettant un contrôle plus strict du rapport air-combustible par rapport aux variations de charge. La modification du brûleur est relativement simple si des transformations mineures sont requises.

L'utilisation d'un faible excès d'air augmente la production d'oxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures et elle augmente également la température de flamme dans le fourneau, ce qui peut favoriser l'encrassement et la corrosion des tubes du fourneau dans les appareils au charbon, et réduire la sécurité d'opération. Une petite quantité de vapeur ou des injections d'eau peuvent quelquefois éliminer le problème de la température de flamme; cependant, cela accentuera les problèmes de CO et d'hydrocarbures. Des appareils spéciaux de lutte anti-pollution et un contrôle attentif sont nécessaires pour prévenir toute explosion, émanation d'oxyde de carbone, fumée et émissions de combustible non brûlé.

Du fait de la simplicité de cette technique de lutte contre les émissions de NO_x , que représente la diminution de l'excès d'air, elle est l'une des plus prometteuses pour diverses applications. Dans les centrales productrices d'énergie, son usage a réduit les émissions de NO_x de 30 à 60 pour-cent selon le niveau d'excès d'air, la conception de la chaudière et le type de combustion.¹⁶⁻¹⁸ La combinaison d'une réduction de l'excès d'air et l'élimination de combustion dans les huit brûleurs supérieurs de deux chaudières de 750 megawatts, appartenant à la Pacific Gas and Electric Company de la Moss Landing Power Station, a réduit les émissions de NO_x d'environ 90 pour-

cent -- de 1 500 ppm à une moyenne de 175 ppm.¹⁹ De l'air sous-stœchiométrique était envoyé à la base de 40 brûleurs, et les huit brûleurs supérieurs étaient utilisés comme orifices d'entrée d'air pour une combustion totale.

A la suite d'essais réussis en laboratoire, à petite échelle, de techniques de combustion à faible excès d'air, celles-ci ont été employées avec le même succès dans des chaudières à charbon. L'importance du charbon comme combustible fossile pour la combustion à faible excès d'air dans des incinérateurs, permet d'être optimiste quant à la réduction des émissions de NO_x par cette source particulière.²⁰

4.1.4 Remise en Circulation des Gaz d'Echappement

Lorsqu'une partie des gaz d'échappement (de 10 à 20 pour-cent de la charge du four) est remise en circulation dans la chambre de combustion, la réduction des émissions de NO_x est attribuée à la diminution de la température de la flamme, et à la dilution de l'oxygène se trouvant dans la zone de la flamme.¹⁴

La remise en circulation des gaz d'échappement permet de supprimer les émissions de NO_x dans un grand nombre d'appareils: dans une chaudière industrielle des réductions d'environ 20 pour-cent avaient été enregistrées lorsque les gaz d'échappement étaient ré-injectés par l'intermédiaire de conduits situés à la base du fourneau; dans un fourneau de chauffage domestique à mazout, des réductions de 70 pour-cent furent obtenues par recyclage de 50 pour-cent du gaz d'échappement;¹³ dans une installation d'essai, fonctionnant au fuel domestique, des réductions de 50 à 65 pour-cent furent obtenues en mélangeant le gaz d'échappement remis en circulation et l'air de combustion, avant la combustion;²¹ des réductions allant jusqu'à

80 pour-cent (Fig. 4-6) furent obtenues en réduisant l'excès d'air de 50 à 20 pour-cent, et en remettant en circulation 50 pour-cent du gaz d'échappement. En termes de masse, des considérations pratiques et de stabilité de flamme limitent la circulation de gaz d'échappement de 20 à 30 pour-cent de la masse d'air de combustion plus la masse de combustible brûlé. On ne sait pas si la réduction du NO_x par la remise en circulation des gaz dans des fours industriels à haute température et dans des fours à chaux à cuve verticale permettrait de contrôler les températures; il est nécessaire de faire d'autres recherches. La remise en circulation de gaz pour le contrôle de la température dans les tubes de chaudières n'est pas effective parce que les gaz ré-introduits sont injectés en un courant atteignant les brûleurs par la base; les gaz doivent entrer directement dans la zone de combustion.

Le recyclage de l'échappement, moyen efficace de lutter contre les émissions de NO_x par les moteurs à essence,²² peut réduire le NO_x provenant des moteurs diesel si le rapport air frais-combustible est maintenu constant, mais d'autres essais doivent être poursuivis afin de confirmer ces premiers résultats. Ce recyclage pourrait diminuer la puissance du moteur, augmenter les coûts modérément, du fait qu'un plus grand nombre de conduits et de dispositifs de contrôle seraient requis. Dans un moteur à combustion interne, une réduction de 80 à 85 pour-cent était obtenue, aux dépens des qualités d'opération.^{22,23}

4.1.5 Injection de vapeur et d'eau

La température de flamme, paramètre important dans la production de NO_x , peut être diminuée par injection de vapeur ou d'eau, l'injection d'eau

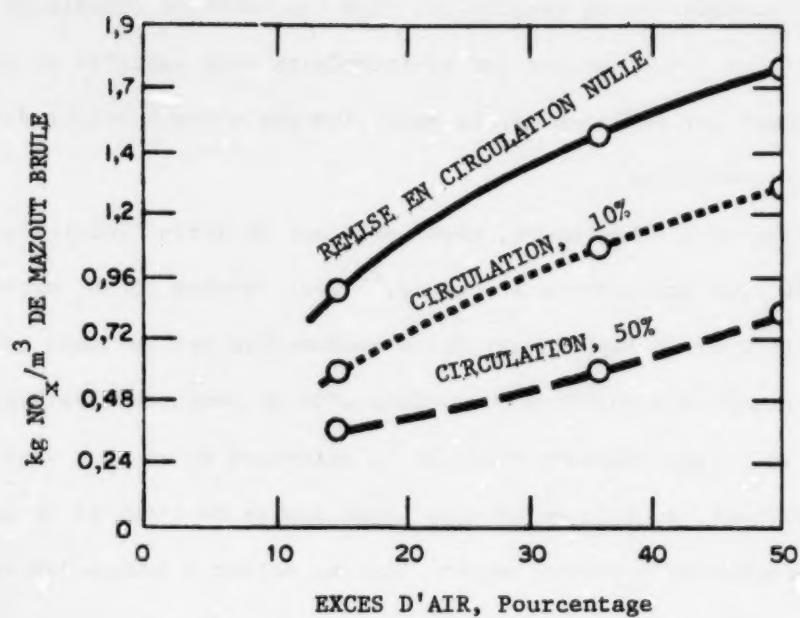


Figure 4-6. Effet combiné de la remise en circulation de gaz d'échappement et d'un excès d'air sur les émissions d'oxyde d'azote d'une chaudière de chauffage domestique au mazout.¹⁴

est très efficace pour supprimer les émissions d'un moteur à combustion interne,²⁴ et reste une technique pleine de promesse pour les moteurs à gaz à admissions multiples.

L'injection de vapeur est essentiellement applicable dans les chaudières à gaz et à fuel distillé; on ne peut encore l'appliquer dans les chaudières à charbon et à fuel résiduel.

Dans les chaudières à gaz et à fuel distillé, l'atomiseur est un moyen simple pour injecter la vapeur; dans d'autres appareils un équipement spécial d'injection peut être conçu pour un niveau particulier de pulvérisation et de mélange, pour le point maximum d'injection, et pour les quantités requises d'eau et de vapeur.

L'injection d'eau et de vapeur diminuera l'efficacité et augmentera les coefficients de corrosion, ces problèmes ne doivent pas être négligés.

Pour de grosses chaudières de service publique, l'injection de vapeur et d'eau n'a pas encore été expérimentée. Des études sur l'injection de vapeur dans la lutte contre les émissions de NO_x par des chaudières à combustion tangentielle et des turbines stationnaires à gaz, ont été rapportées.²⁵ Les quantités de vapeur et d'eau nécessaires pour obtenir une réduction sensible du NO_x peuvent rendre cette technique peu applicable et peu économique, mais des quantités modérées ainsi que d'autres modifications du procédé de combustion peuvent s'avérer raisonnables et utiles pour la réduction des températures maximum.

4.1.6 La Combustion en Deux Phases

La combustion en deux phases a été mise au point en Californie

vers la fin des années 50, et elle est en place dans de nombreuses centrales électriques du Comte de Los Angeles. De 85 à 95 pour-cent de l'air stoéchiométrique est amené vers la flamme par l'intermédiaire de la gorge du brûleur; le reste est injecté par des conduits au-dessus du brûleur pour achever la combustion; on a observé des réductions de 30 à 47 pour-cent dans les émissions de NO_x .²⁶ La combustion en deux phases réduit les émissions de NO_x au moyen de plusieurs mécanismes: d'abord, un manque d'oxygène pour prévenir la formation de NO_x , lorsque la première phase est en cours dans des conditions d'air sous-stoéchiométrique; ensuite, la température de flamme est plus basse dans ces conditions que dans les conditions normales; troisièmement, la quantité de chaleur évacuée entre les deux phases est calculée de sorte que la température maximum de la flamme dans la seconde phase soit inférieure à celle de la première phase; quatrièmement, le temps de résidence effectif pour la formation de NO_x aux températures de pointe atteintes pendant la deuxième phase, est inférieur à celui d'une combustion à phase unique.

Cette technique de réduction des émissions de NO_x a été employée avec succès dans les chaudières à mazout, gaz, et charbon. Cependant, certains problèmes de techniques de fabrication sont à noter. Le processus de combustion est retardé, des pertes en combustible non brûlé peuvent augmenter au point d'influer sur l'efficacité du processus et le rendre non rentable. De même, dans les petites chaudières en paquets, les dimensions restreintes et le faible espace laissé à la combustion peuvent rendre la combustion en deux phases peu pratique.

Etant donné les effets de la combustion en deux phases, on devrait considérer l'extension de la combustion à phases multiples dans la lutte contre les émissions de NO_x . Un stade d'injection de combustible au lieu d'air pourrait également entraîner une combinaison temps-température-concentration favorisant de faibles émissions de NO_x , et devrait donc également être pris en considération.

4.1.7 Modification du Brûleur

L'espacement entre les brûleurs et leur emplacement est important. Des brûleurs situés près les uns des autres, augmentent la température de flamme et entraînent des émissions de NO_x plus importantes. L'effet de l'espacement est illustré dans des chaudières plus larges comportant de nombreux brûleurs.

En relation avec ces facteurs d'espacement et d'emplacement, la combustion tangentielle est utile dans la réduction de la formation de NO_x . Les brûleurs placés dans les coins assurent une combustion tangentielle à un cercle situé au centre du four; ainsi les flammes provenant de brûleurs individuels ont peu de chance d'agir l'un sur l'autre et irradient plus efficacement les surfaces environnantes. La combustion tangentielle réduit le NO_x jusqu'à 50 pour-cent de moins que les fourneaux à brûleurs de front ou opposés.¹³ Cet effet pourrait être exploité pour la lutte contre le NO_x par d'autres types de procédés de combustion. Dans les chaudières de centrales électriques, la combustion tangentielle a permis une réduction du NO_x de 30 à 40 pour-cent.^{16,27}

Le type de brûleur peut également être important du fait que certains types produisent plus d'émissions de NO_x que d'autres;

par exemple, les brûleurs à goujon radial, lesquels en produisent plus que les brûleurs à bague (Fig. 4-7 et 4-8).¹² L'angle de vaporisation des atomiseurs de combustible peut également influencer sur les émissions de NO_x ; des angles aigus sont des atomiseurs de faible qualité mais produisent des émissions de NO_x peu importantes.¹²

Le réduction de la turbulence dans la zone de la flamme réduit également les émissions de NO_x . Des essais ont été faits sur des brûleurs à tourbillons, à haute turbulence sur lesquels des modifications avaient été apportés de façon à réduire la turbulence, les émissions de NO_x furent par la même réduites de 40 pour-cent, mais les conditions de la flamme n'étaient pas satisfaisante. Par ailleurs, l'étranglement pour augmenter la pression dans la chambre à air et pour augmenter la turbulence augmentèrent les émissions de plus de 15 pour-cent.¹² De hautes flammes "paresseuses" produisent moins de NO_x que des flammes courtes, intenses, qui sont généralement désirées pour la combustion.

D'autres modifications peuvent influencer les émissions de NO_x , mais elles nécessitent des études plus poussées, parmi elles on peut citer l'utilisation de chambres de turbulence, telles que celles employées dans les moteurs fabriqués par la International Harvester, Waukesha, John Deere, ainsi que les "Batteries d'énergie" utilisées dans les moteurs Minneapolis-Moline. Les batteries d'énergie fournissent une combustion contrôlée qui permet de prévenir des pressions maximum trop élevées, ainsi qu'une opération trop pénible.

L'efficacité et l'applicabilité des méthodes de lutte contre le NO_x par des modifications de combustion dans des chaudières industrielles

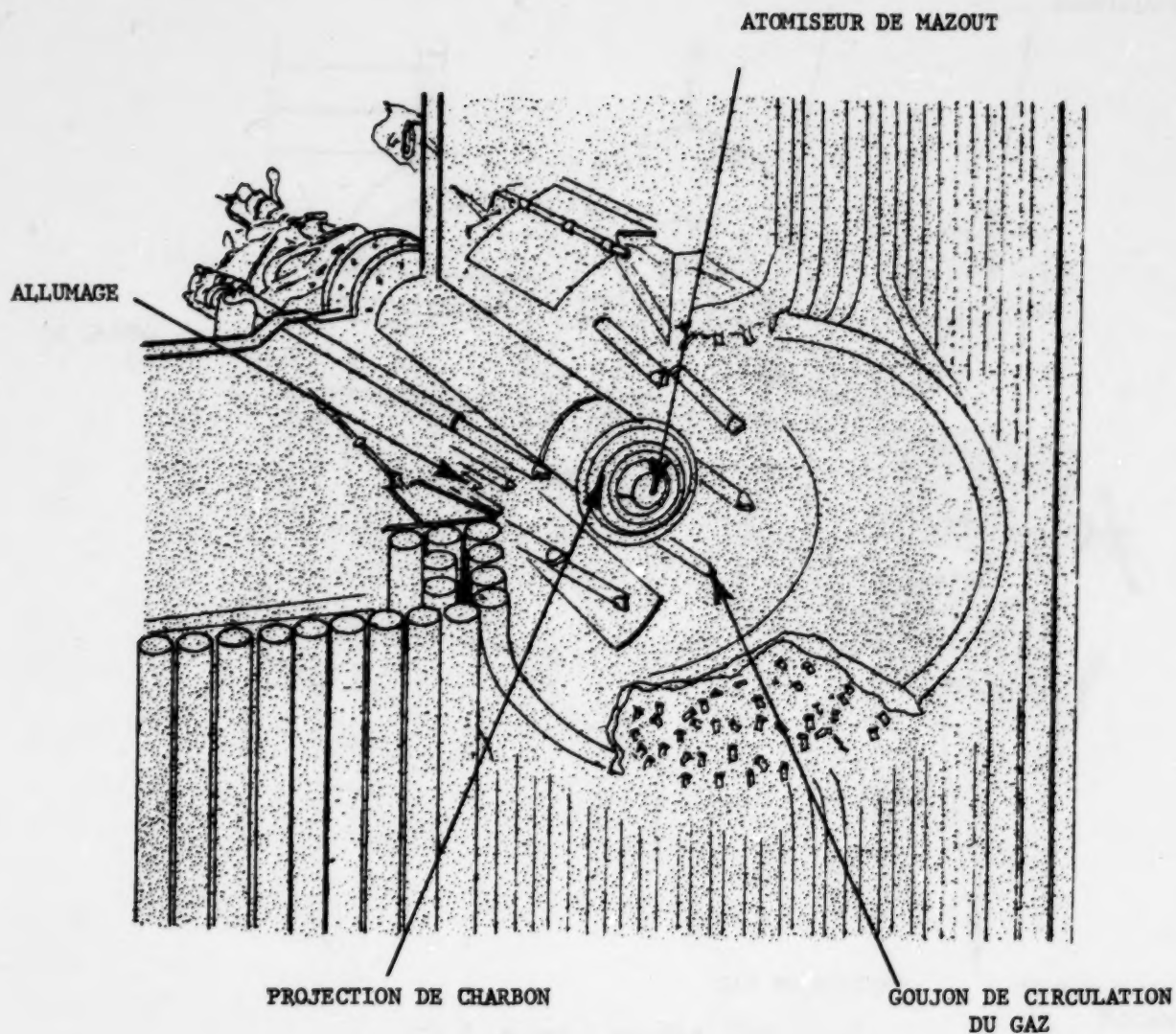


Figure 4-7. Brûleur à combustibles mixtes pour le gaz (type à goujon) pour le mazout (goujon annulaire) et charbon (goujon annulaire).

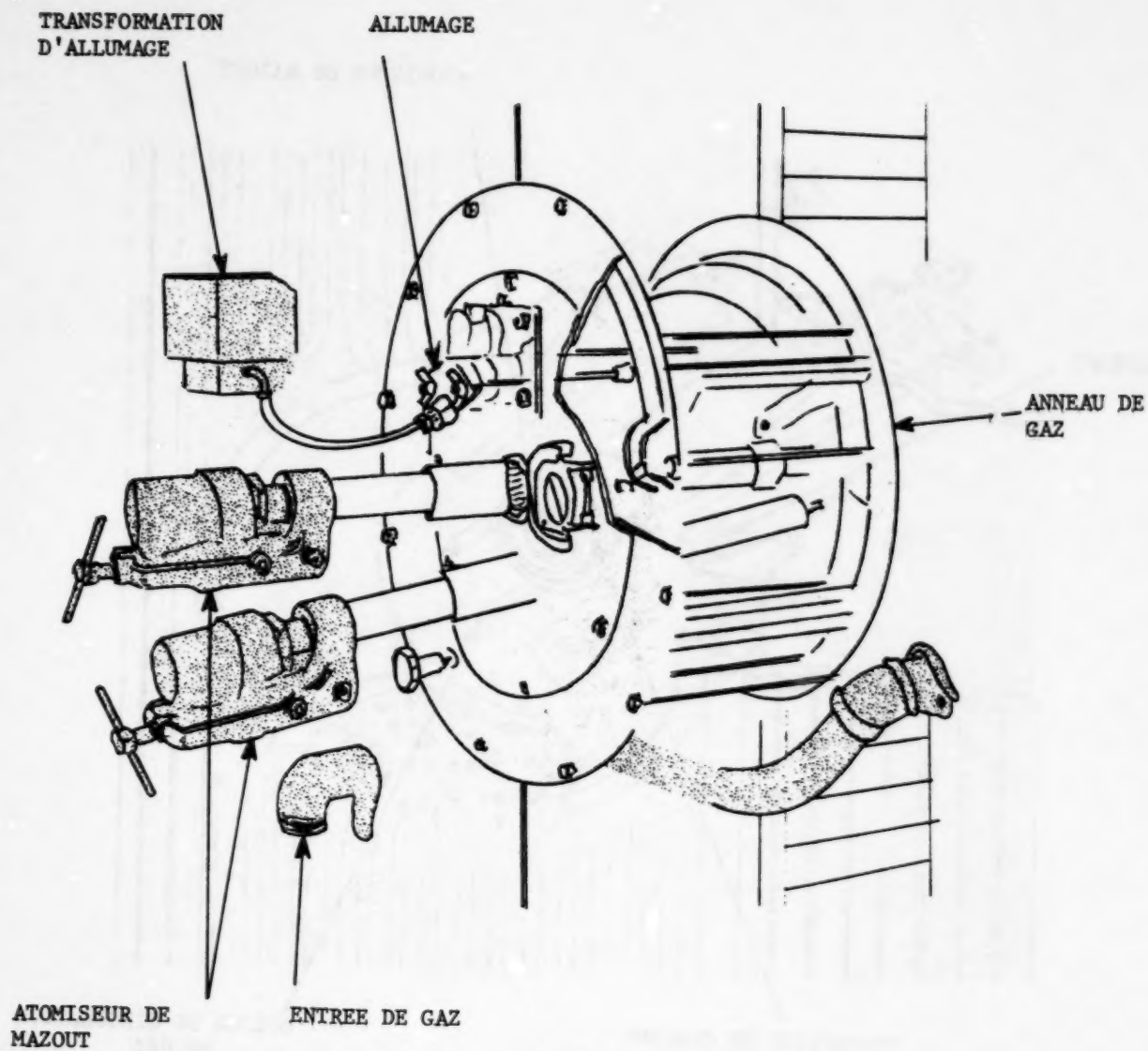


Figure 4-8. Brûleur à bague, à gaz

commerciales suivra, en général, le même schéma que celui étudié plus haut pour les chaudières à énergie du service public, surtout lorsque ces appareils sont importants, de conception et de configuration comparables à celles des chaudières électriques du service public. Bien que les chaudières commerciales et industrielles soient généralement de moindres dimensions, les frais d'installation de dispositifs de contrôle sur un appareil peuvent être plus élevés. Lorsque ces chaudières fonctionnent avec du charbon pulvérisé, l'application des différentes techniques indiquées peut également être limitée, ainsi par exemple dans le cas des appareils du service public. On peut cependant compter que ces méthodes de contrôle soient efficaces dans les chaudières à gaz et à mazout de cette catégorie.

La Gulf Oil Canada a annoncé la récente mise au point d'un brûleur industriel, à mazout, qui réduit considérablement les quantités de NO_x et autres polluants émis, ainsi que la possibilité d'économie de combustible, de frais d'exploitation et d'entretien.²⁸

4.1.8 Combustion à Lit Fluidisé

La combustion de combustibles fossiles dans des lits fluidisés semble être prometteuse quant à la réduction des émissions de NO_x . Etant donné que le transfert de chaleur se fait dans de très bonnes conditions dans les lits fluidisés, la température moyenne est maintenue à un très bas niveau (1 140 à 1 250 K) si on la compare aux températures de flamme habituelles; l'équilibre thermodynamique supprime la quantité de NO_x formée à partir du N_2 .

Malgré ces apparences favorables, environ 0,13 nkg/J de NO_x était émis par un appareil pilote fonctionnant au charbon. Ces résultats sont comparables à ceux donnés par des appareils à chargeur automatique de même capacité. Les raisons pour lesquelles les émissions provenant de combustions à lit fluidisé sont importantes ne sont pas déterminées, mais des températures locales de surface de la couche et une oxydation de l'azote contenu dans le combustible pourraient en être la cause. De continuelles recherches pourraient résulter en une substantielle réduction du NO_x .

Dans les chaudières à combustion à lit fluidisé, la zone de combustion doit être bien plus étendue qu'elle ne l'est actuellement, afin de permettre un maximum de vélocité de fluidisation des gaz, de 1,5 à 1,8 mètres par seconde contre 18,3 m/s dans les fourneaux actuels. La section chaudière peut être considérablement réduite du fait des taux très améliorés de transfert de chaleur dans un lit fluidisé.

L'Argonne National Laboratory a étudié la combustion en lit fluidisé, utilisant des injections de calcaire pour absorber le SO_2 . Les émissions de NO_x furent réduites de 20 à 40 pour-cent (jusqu'à 300 ppm) pendant la combustion de charbon et jusqu'à 80 ppm pendant la combustion de gaz naturel.^{29, 30} Un système employant un lit fluidisé composée de sulfate de calcium, parallèlement à une combustion en deux phases a permis de réduire les émissions de NO_x de 615 ppm à des émissions de 220 ppm.³¹ Un autre système de combustion en lit fluidisé utilisant le gaz naturel et une injection de calcaire a produit

des émissions de seulement 60 à 90 ppm.³²

4.1.9 Enrichissement en Oxygène

L'enrichissement en oxygène devient de plus en plus pratique du fait de la baisse du prix de l'oxygène pur. Pour gonfler la capacité d'un haut-fourneau dans l'industrie du verre, l'addition d'oxygène revient quelquefois meilleur marché que le chauffage électrique. L'oxygène pur fournit une température de flamme plus élevée qui produit plus, et non moins, de NO_x jusqu'à ce que l'oxygène soit si pur qu'il n'y a pas assez de NO_2 contenu dans la flamme pour produire du NO_x . L'oxygène vendu dans le commerce n'est pas suffisamment pur (70 pour-cent d' O_2 et 30 pour-cent de N_2). Si le fonctionnement d'un haut-fourneau à l'oxygène enrichi devenait courant, il faudrait ré-concevoir le système de récupération de chaleur pour équilibrer le manque d'azote non brûlé jusqu'alors employé comme transporteur de chaleur; ceci nécessiterait de nombreuses études et expérimentations, et l'effet net sur les émissions de NO_x est imprévisible. Avec de l'oxygène pur, les températures de flamme peuvent approcher 3 030K, ce qui entraîne un changement des matériaux de construction.

4.1.10 Concentration de la Source d'Energie

Les chaudières électriques et les centrales électriques semblent devenir de plus en plus pratiques pour le chauffage domestique et commercial, à mesure que les concentrations urbaines s'aggrandissent. (L'utilisation de chauffage électrique direct et la possible utilisation de la chaleur perdue dans les centrales électriques a déjà été étudiée). L'application du chauffage par vapeur dans les chaudières électriques, la distribution

de l'eau surchauffée d'une centrale électrique, et l'utilisation de la circulation d'un transporteur de chaleur (par exemple le Dowtherm) qui pourrait servir de chaudières instantanées dans un grand appartement ou dans un complexe industriel, toutes ces possibilités restent dépendantes du prix de l'énergie et de la centralisation des problèmes de pollution de l'air et des eaux.

4.1.11 Les Dernières Recherches

Heinsohn et Becker ont rapporté une sensible réduction des émissions de NO_x par des sources de combustion, grâce à l'emploi d'une flamme plate préalablement mélangée et sujette à un champ électrique opposé à la direction de la flamme.³³

De récentes recherches concernant les incinérateurs de déchets solides ont donné des résultats prometteurs. Six types différents d' "incinération totale" furent comparés à des stades différents de développement, en tenant compte du type de fourneau et des coûts.³⁴ Dans un incinérateur conçu par un fabricant américain comme sans fumée, sans odeur, sans suie, les émissions de NO_x étaient stoppées par le maintien d'une température de 670 K dans la chambre de combustion, et de 710 K dans la cheminée.³⁵

Un additif de mazout de magnésium-alumine fut soumis à des essais afin de voir s'il permettait la réduction des émissions de NO_x .³⁶ D'autres expérimentations élevèrent, cependant des doutes sur sa réelle efficacité.

4.2. LE LAVAGE DES GAZ

4.2.1. Les Gaz de Cheminée

L'élimination du NO_x dans les gaz de cheminée risque de devenir le moyen de lutte le plus efficace. Pour les sources où les modifications de processus de combustion sont, soit impossibles, soit de médiocre efficacité, mais jusqu'à présent, peu d'efforts ont été orientés vers des études et des expérimentations de cette technique. Les seules méthodes actuellement considérées comme applicables sont celles qui entraînent à la fois l'élimination de l'anhydride sulfureux et du NO_x , et dans ce cas, la quantité de NO_x éliminée n'est que de 20 pour-cent ou moins, par rapport à la quantité contenue dans le gaz de cheminée. L'élimination du SO_2 est étudiée dans le document AP-52, Techniques de Contrôle des Polluants de l'Air contenant de l'Oxyde de Soufre.

L'élimination du NO_x des gaz de cheminée continuera de poser plus de problèmes que celle du SO_2 ²⁷ parce que le NO_x existe essentiellement sous forme de NO stable, et parce que les composés présents en plus grandes concentrations que le NO_x (Tableau 4-5) -- tels que l'eau, l'acide carbonique et le SO_2 provenant de la combustion du charbon, du pétrole et du gaz naturel-- interviennent dans l'élimination du NO_x . La réactivité relative des composants gazeux est suggérée par les données sur leur solubilité. Ces données de solubilité sont celles de gaz purs en équilibre avec de l'eau, à une pression de 101 kN/m^2 , tandis que le NO_x (et en particulier le NO_2) est présent dans les gaz d'échappement en très faibles concentrations. D'autres complications interviennent du fait qu'il faille traiter de

gros volumes de gaz de cheminée pour pouvoir intervenir sur la quantité de NO_x . Une centrale électrique moderne de 1 000 megawatts, par exemple, émet $944 \text{ m}^3/\text{s}$ de gaz. Le traitement d'un tel volume de gaz chauds présente de formidables problèmes d'équipements et de technologie.

Actuellement, il existe un grand nombre de systèmes de lutte contre les émissions de SO_2 à l'étude, parmi lesquels un certain nombre pourraient permettre la lutte contre le NO_x . Il faut citer en particulier le processus de lavage par calcaire et le processus Reínluft Char, qui promettent une application commerciale.

4.2.1.1 Procédé de Lavage Humide par Calcaire -- De la chaux éteinte ou des suspensions de calcaires aqueuses éliminent les SO_x (SO_2 et SO_3) sous forme de gaz acides et éliminent une petite quantité de NO_2 , ou du NO_2 plus NO . Il existe deux méthodes différentes de lavage humide par calcaire. Dans la première, du calcaire sec est injecté directement dans la chaudière du fourneau où il réagit avec 20 à 30 pour-cent du SO_2 , et surtout avec tout le SO_3 provenant d'un scrubber à eau; elle est ensuite calcinée jusqu'à production de chaux vive, puis réactive, pour être utilisé dans le scrubber. Avec la deuxième méthode, le calcaire est ajouté directement au scrubber.

Bien que le calcaire soit moins efficace que la chaux dans le scrubber, la seconde technique évite de nombreux problèmes de chaudière tels qu'encrassage anormal, augmentation d'érosion et interférence avec les dispositifs de contrôle de la combustion et de la température. Dans ces deux cas, les solides forment une boue

Tableau 4-5. COMPOSITIONS TYPES ET SOLUBILITE DES GAZ
DE CHEMINEE

Composant	Pourcentage émanant de l'appareil de combustion			Solubilité dans l'eau V/V, à 101 kN/m ² , 298 K
	Charbon ^a	Mazout ^b	Gaz ^c	
N ₂	76,2	77,0	72,3	0,0018
CO ₂	14,2	12,0	9,1	0,1449
H ₂ O	6,0	8,0	16,8	
O ₂	3,3	3,0	1,8	0,0039
SO ₂	0,2	0,15	--	9,41
NO _x	----- 0,07 ^d -----			
NO (% de NO _x)	----- 90 - 95 -----			0,0056
NO ₂ (% de NO _x)	----- 5 - 10 -----			Se décompose ^e

a

Calculé pour la combustion avec 20% d'excès d'air, houille grasse très volatile de composition suivante: carbone, 70,1% ; oxygène, 6,6%, hydrogène, 4,9% ; azote, 1,4% ; soufre, 3,0% ; cendre, 12,7% ; H₂O, 1,3%.

b

Calculé pour la combustion avec 20% d'excès d'air, fuel domestique, résiduel type de composition suivante: 86,5% C, 10,3% H, 2,5% S, 0,7% N.

c

Calculé pour une combustion de gaz naturel avec 10% d'excès d'air.

d

Ceci est une valeur moyenne. Les valeurs vont de 0,02 à 0,15%.

e

Le diagramme de la phase dans un tube scellé indique un équilibre avec l'eau à 298 K, 54 wt % N₂O₄ (ou 120 g/100 g de H₂O).³⁷

réactive qui se combine avec une grande partie du SO_x et un peu du NO_x , et qui doit être enlevée du scrubber pour être éliminée. Dans certains cas, les réglementations sur l'évacuation des eaux usées peut limiter l'usage du procédé de lavage par calcaire. Le lavage avec les boues refroidit les gaz jusqu'à la température de saturation d'environ 324 K, produisant un panache visible et moins flottable, ce qui donne des concentrations plus importantes au niveau du sol.

De précédentes études sur le lavage au calcaire et à la chaux (faites en Angleterre dans les années 30), avaient été faites avec action directe de la matière réactive sur le scrubber. James Howden & Co., Ltd., et Imperial Chemical Industries mirent en place des procédés de lavage à la chaux et à la craie dans leur centrale électrique de Fulham à Londres et la centrale de Tŷ John à Swansea. Dans les études faites sur des usines pilotes, Howden et ICI rapportent³⁸ une élimination de 60 à 70 pour-cent du NO_x et de 97 à 99 pour-cent du SO_x . Aux Etats-Unis, l'étude de UOP sur le lavage au calcaire et à la dolomite dans la centrale électrique de la Wisconsin Electric à Oak Creek ainsi que les études de la Combustion Engineering sur l'injection de calcaire sec dans la chaudière et le lavage humide dans la centrale de la Detroit Edison à St. Clair³⁹ ont indiqué des éliminations de NO_x d'une moyenne de 20 pour-cent; les résultats très proches obtenus par ces deux différentes études, mais la disparité entre ceux-ci et les résultats indiqués par Howden-ICI rendent les premiers sujets à doute. Les premières données auraient pu être rendues difficiles du fait de problèmes d'analyses du NO_2 .

La combustion Engineering a mis son procédé (Fig 4-9) en vente

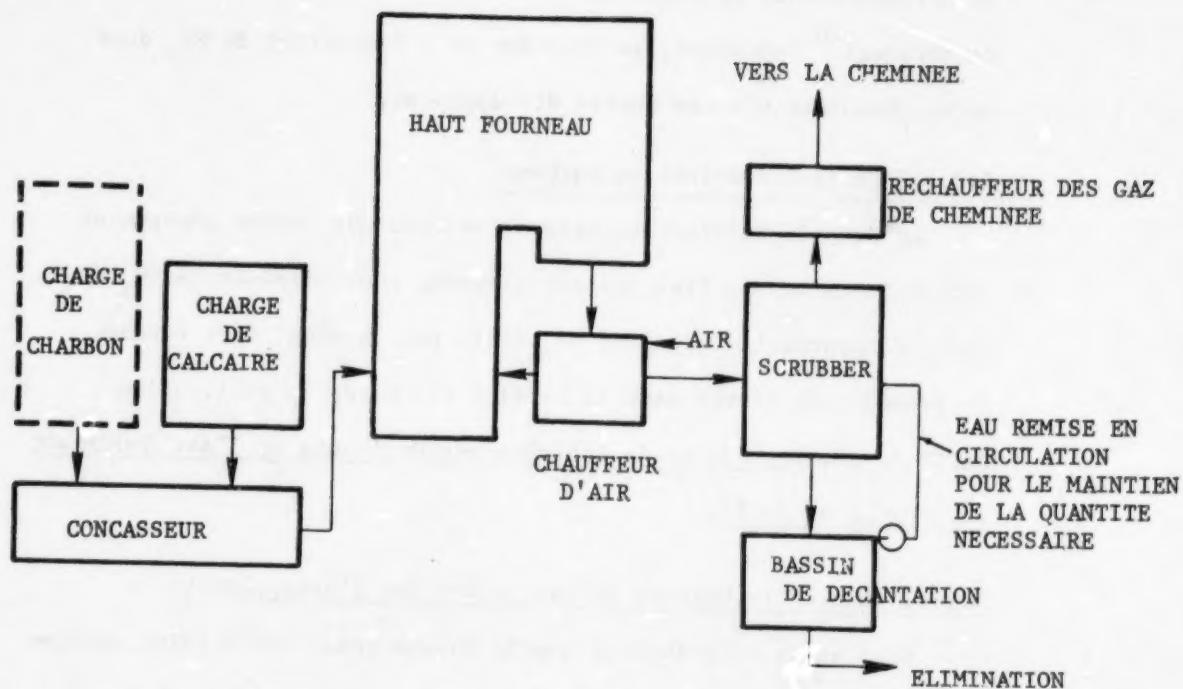


Figure 4-9. Processus de lavage humide avec injection de calcaire.

dans le commerce. Il a déjà été mis en place par Union Electric Co. dans son usine de Meramec, et est actuellement installé par Kansas Power and Light (KP & L) dans son usine de Lawrence. Dans ces deux cas, les chaudières impliquées sont de 125 megawatts. Un certain nombre de problèmes ont été rencontrés dans l'usine de Meramec.⁴⁰ Cependant, le problème de l'évacuation du NO_x dans cette chaudière n'a pas encore été approché.

4.2.1.2 Procédé Reinluft au Carbone

Le procédé Reinluft au carbone utilise une couche légèrement mobile de carbone activé, essentiellement pour éliminer le SO_x des gaz d'échappement. Un peu de NO_x peut, par la même, être évacué. Ce procédé est décrit dans la Section 4.5.6. de la publication NAPCA AP-52, Techniques de Contrôle des Polluants de l'Air Contenant de l'Oxyde de Soufre.

4.2.1.3 Autres Techniques de Lavage des Gaz d'Echappement

Nous avons déjà indiqué que le lavage chaud-eau élimine environ 20 pour-cent du NO_x sous forme de N_2O_3 (produit par interaction de quantités égales de molécules NO et NO_2). Cette élimination pourrait peut être être améliorée par une augmentation du rapport NO_2 -NO dans le gaz d'échappement, augmentation d'une valeur d'environ 0,1 à une valeur de 1,0. Les techniques suggérées⁴¹ pour obtenir cette valeur idéale incluent l'oxydation catalytique, l'oxydation homogène avec de l'ozone et l'addition de NO_2 dans les gaz. Dans le cas d'une addition de NO_2 , une partie du NO_2 peut être fournie par les nitrites

et nitrates formés dans le scrubber par décomposition thermique de ces sels, et oxydation du NO_x produit.

La réduction sélective du NO_x par l'ammoniaque après action d'un catalyseur au platine a été utilisée dans trois usines de fabrication d'acide nitrique, avec un succès limité. L'usage d'un catalyseur de métal noble restreint l'application de cette technique aux gaz d'échappement provenant d'appareils opérant au gaz peuvent vraisemblablement remplir cette condition; quant aux autres combustibles, les procédés de désulfurisation ne peuvent fournir une élimination complète du SO_2 .

L'usage de catalyseurs autres que des métaux nobles pour la réduction sélective de NO par l'ammoniaque est étudiée dans divers brevets.^{42,44} Ces catalyseurs ne sont pas sensibles à l'empoisonnement par le soufre.^{43,44} Si ces prétentions sont correctes, la réduction au NH_3 pourrait être utilisée dans les usines fonctionnant au gaz, au mazout et au charbon. Cela nécessiterait, cependant, des recherches considérables, avant qu'un système théorique ne soit mis au point.

4.2.2 Gaz d'Echappement de Traitements Chimiques

La nécessité économique de récupérer le NO_2 produit par la fabrication et l'utilisation de l'acide nitrique, a entraîné les recherches de l'industrie chimique vers les problèmes de lutte contre les émissions de NO_x . La majorité de ces recherches ont tendu à la récupération d'environ 3 000 ppm de NO_x ; les concentrations se trouvant dans les gaz d'échappement sont bien plus faibles.

De nombreuses techniques ont été mises au point pour le traitement des gaz résiduaux provenant des usines d'acide nitrique. La réduction catalytique est commercialement applicable à la fabrication de l'acide nitrique, et l'absorption moléculaire par tamis est maintenant utilisée couramment dans les gaz secs.^{45,46} Le lavage caustique n'a que peu d'applications commerciales car il pose des problèmes d'évacuation du caustique employé, et l'absorption dans de l'acide sulfurique ou nitrique concentré n'apparaît pas satisfaisante par rapport à d'autres méthodes.⁴⁷

4.2.2.1 Lavage au Calcaire/Chaux -- Un mélange chaux-eau, ou une boue calcaire, peut éliminer du NO_2 ou un rapport moléculaire 1:1 de NO_2 et de NO (équivalent à du N_2O_3), mais du fait que cette technique peut créer de sérieux problèmes d'évacuation des eaux usées, son usage est limité. Etant donné que les processus de lavage à base de calcaire sont généralement associés avec le lavage des gaz, de plus amples détails sont donnés dans cette section (4.2.2.1) de notre étude.

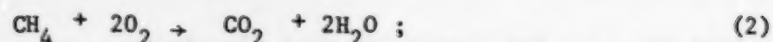
4.2.2.2 Lavage Caustique -- Dans le procédé de lavage caustique, le NO_x contenu dans les gaz résiduaux de l'acide nitrique, réagit avec l'hydroxide de sodium, le carbonate de sodium, l'hydroxide d'ammonium ou le carbonate de calcium, pour former des sels nitrites et nitrates. Les exemples d'élimination de 90 pour-cent de NO_x par le lavage caustique qui sont rapportés dans de nombreux documents,⁴⁸ reflètent probablement un rapport favorable NO- NO_2 d'environ 1:1. Les sels contenus dans la solution caustique utilisée deviennent un problème très sérieux de pollution de l'eau, s'ils sont relâchés comme effluent liquide, et cependant les concentrations sont trop diluées pour être récupérables

économiquement.⁴⁹ Ainsi, cette technique n'est pas extensivement utilisée dans l'industrie.

Le lavage caustique est l'un des moyens les plus plausibles de lutter contre les émissions produites par les nitrations discontinues de produits spéciaux. Des essais sur des opérations discontinues utilisées dans la production de produits de teinture, indiquaient que la modification d'un scrubber éjecteur était la méthode la plus efficace pour le lavage des gaz d'échappement. Le scrubber fonctionnait à une température mesurée à 9 atmosphères et employait une solution de sulfure de sodium et d'hydroxide de sodium comme liquide de lavage.⁵⁰

4.2.2.3 La Réduction Catalytique et la Diminution -- La réduction catalytique est particulièrement applicable dans des procédés sous pression car le réacteur peut être placé dans le circuit du gaz après le pré-chauffeur. Dans les appareils de réduction catalytique sélective le combustible réduit le NO_x , c.à.d. convertit le NO_2 en NO et le NO en NO_2 . Dans toutes les réductions catalytiques, l'action du catalyseur diminue quelque peu à l'usage. L'énergie créée par les réactions est récupérée dans un turboexpandeur, et fournit la majeure partie de la puissance requise par le compresseur d'air.^{51,52}

Les appareils de réduction non-sélective sont conçus soit pour la décoloration et récupération d'énergie ou pour la diminution de NO_x . Une décoloration ou une récupération d'énergie réduit le NO_x en NO, en passant par un mélange pré-chauffé de gaz résiduaire et de méthane sur le catalyseur, mais la capacité de l'appareil à réduire le NO en azote élémentaire est restreinte:



(les mêmes équations peuvent être écrites en substituant 4 moles d'hydrogène à 1 mole de méthane). La réaction cinétique (1) est plus rapide que la réaction (2), et la réaction (2) est bien plus rapide que la réaction (3). Ainsi, la décoloration nécessite juste assez de combustible pour obtenir une partielle combustion de l'oxygène; la diminution demande suffisamment de combustible pour obtenir une combustion complète de l'oxygène.

Les appareils de réduction non-sélective pour la décoloration et la récupération de puissance, sont employés dans environ 50 usines d'acide nitrique aux Etats-Unis.⁴⁹ Les usines utilisant le gaz naturel comme combustible, pré-chauffent le gaz jusqu'à une température d'environ 760 K pour assurer l'allumage; pour celles utilisant l'hydrogène, une température de 420 K assurera l'allumage.⁵³ Pour ces deux types de combustibles, la réduction catalytique est extrêmement exothermique: l'augmentation de chaleur avec le méthane est d'environ 380 K pour chaque pourcentage d'oxygène brûlé, et avec l'hydrogène elle est d'environ 400 K.² Pour la décoloration, la température de sortie est généralement limitée à 920 K -- température maximum pour les turbo-expandeurs avec la technologie actuelle.⁴⁹ Une augmentation de récupération de chaleur peut justifier l'addition d'une quantité suffisante de méthane pour atteindre la température maximum.

Dans la décoloration, les supports de catalyseurs de platine ou de palladium comprennent des sphères de céramique, des pastilles de céramiques, des nids d'abeilles céramiques et du ruban tissé avec du nickel et du chrome. La structure en nids d'abeilles donne une faible chute de pression pour des vitesses spatiales de 100 000 volumes par heure par volume. Dans les nouveaux appareils de décoloration, les supports céramiques en nids d'abeilles sont préférés aux sphères et pastilles céramiques, car celles-ci demandent des vitesses spatiales horaires faibles, de 30 000 volumes par heure par volume.^{54, 56} Cependant, à un certain niveau d'élimination du NO_2 , un catalyseur supporté par du nickel-chrome, utilise plus de combustible mais convertit plus de NO en N_2 qu'un catalyseur supporté par de la céramique.⁴⁹

Les fabricants de catalyseurs et d'acide nitrique donnent tous les deux des rapports satisfaisants pour les appareils de décoloration. La réduction de NO_x total est limitée, mais la réduction de concentration de NO_2 au niveau du sol, dans des zones critiques situées autour des usines, est substantielle.⁴⁹

La diminution non-sélective est techniquement plus difficile que la décoloration, et les résultats commerciaux sont moins satisfaisants. Les appareils qui ne diminuent plus les émissions de NO_x peuvent être utilisés pour la décoloration et la récupération d'énergie.⁴⁹ Dans les appareils de diminution non-sélective, la chaleur relâchée par combustion complète de l'oxygène contenu dans le gaz doit être contrôlé avant qu'une réduction extensive du NO n'intervienne. C'est à dire que, lorsque le gaz résiduaire est pré-chauffé jusqu'à 750 K

pour assurer l'allumage du méthane, la température de sortie atteint 1 010 et 1 130 K pour 2 et 3 pour-cent d'oxygène brûlé. La température maximum pour les turbo-expandeurs est de 922 K, et de 1 080 à 1 140 K pour les catalyseurs. Dans une opération à une seule phase, l'oxygène ne peut excéder 2,6 pour-cent si la température limite du catalyseur veut être maintenue, un refroidissement doit être prévu pour obtenir la température limite du turbo-expandeur. De vieilles turbines peuvent même avoir des températures limites plus basses.

Les nécessités en combustible sont de 10 à 20 pour-cent au-dessus du niveau stœchiométrique pour le méthane. Certains hydrocarbures et oxydes de carbone apparaissent dans les gaz résiduels traités; de plus, tout le méthane n'est pas converti pendant la décoloration. Un moindre surplus de combustible est nécessaire lorsqu'on utilise de l'hydrogène.⁴⁹

Deux ou trois usines possèdent des appareils de diminution non-sélective à une seule phase, conçus pour le fonctionnement au gaz naturel; ceux-ci emploient des supports céramiques sphériques, à des vitesses spatiales allant jusqu'à 30 000 volumes par heure par volume.⁴⁹ La concentration d'oxygène ne peut excéder 2,6 pour-cent, les réacteurs doivent subir une température de 1 080 à 1 110 K avec une pression de 690 à 83 kN/m² (manomètre), ce qui demande des matières réfractaires et des alliages onéreux. A l'échelle d'une usine, le gaz effluent doit être refroidi par échange de chaleur ou trempe, de façon à obtenir la température limite de la turbine; il serait logique d'utiliser une chaudière à chaleur perdue pour la création de vapeur. Une usine maintient des niveaux de NO_x de 500 ppm ou moins pendant une période prolongée.

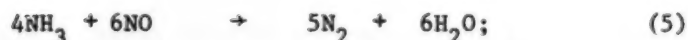
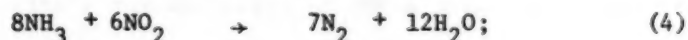
Une opération proche de 300 ppm peut être atteinte. Les fournisseurs de catalyseurs rapportent 100 ppm pour des essais à petite échelle, avec une composition fixe du gaz.

Les appareils de diminution non-sélective à deux phases utilisent des catalyseurs céramiques en nids d'abeilles, avec des vitesses spatiales d'environ 100 000 volumes par heure par volume, pour chaque phase.⁵⁵ Aux Etats-Unis, il existe une installation commerciale qui possède deux stades réacteurs, avec un stade intermédiaire d'élimination de chaleur.⁵⁶ Dans une autre, on pré-chauffe 70 pour-cent de la charge initiale jusqu'à 750 K, puis on ajoute suffisamment de combustible pour obtenir la température de sortie désirée; enfin on passe le mélange sur le catalyseur de première phase. Les 30 pour-cent de gaz résiduels restant, pré-chauffés seulement jusqu'à 390 K, refroidissent l'effluent de la première phase; les deux courants et le combustible pour la réduction complète passent sur le catalyseur de seconde phase; l'effluent passe directement dans le turbo-expandeur. Ce type d'appareil élimine les hautes températures et l'usage de refroidissement, ainsi que les chaudières à chaleur perdue.^{53,57,58}

Dans le commerce, des appareils de diminution à une seule phase ont eu des résultats modestes, ils sont moins onéreux que les appareils à deux phases opérant au gaz naturel. Les appareils à deux phases permettent une diminution pendant quelques semaines seulement; après cela, l'activité du catalyseur est diminuée, ce qui augmente les niveaux de NO. Le succès des appareils de diminution à une seule phase pourrait être dû à l'atmosphère réductrice pour les catalyseurs, les hautes températures, l'utilisation de supports de catalyseur sphériques plutôt

qu'en nids d'abeilles. Le réacteur des appareils à deux phases est conçu pour une vitesse spatiale de 100 000 volumes par heure par volume, ce qui serait trop faible pour un catalyseur sphérique (qui élimine efficacement le NO à une vitesse spatiale de 30 000). L'échec du catalyseur nid d'abeille dans la réduction du NO, comparé à son succès pour la décoloration, peut indiquer que la réaction cinétique rend la réduction de NO en NO₂, bien plus difficile.⁴⁹

Dans la diminution sélective, l'ammoniaque réagit avec le NO_x plutôt qu'avec l'oxygène moléculaire. La diminution sélective doit être effectuée à l'intérieur des étroites limites de 483 et 544 K, de sorte que l'ammoniaque réduise le NO₂ et le NO en azote moléculaire, sans réagir en même temps avec l'oxygène :



Au-dessus de 544K, l'ammoniaque peut s'oxyder en NO_x; en-dessous de 483K, elle peut former du nitrate d'ammonium.⁵¹

Trois usines commerciales ont installé des appareils de diminution sélective. Leur performance se départage de non-satisfaisant à succès partiel. La réaction fournit peu d'énergie pour la récupération dans le turbo-expandeur.⁴⁹

Un certain nombre d'usines d'acide nitrique construites pendant la deuxième guerre mondiale, possède des compresseurs alternatifs pour la récupération de puissance. Si des appareils de diminution sélective étaient mis en place, des sels d'ammonium pourraient entrer dans le système de lubrification et entraîner une explosion ; le problème ne

se pose pas avec les turbo-expandeurs.

Pour la diminution sélective, le platine sur support en nids d'abeilles n'a pas donné de résultats satisfaisants; en conséquence, les fabricants d'acide nitrique ne considèrent pas que la diminution sélective soit prête pour l'usage commercial.⁴⁹ Le platine sur pastilles peut être satisfaisant,⁵⁵ mais le prix élevé des catalyseurs de platine, et la nécessité de ne les employer que sur un courant gazeux essentiellement débarrassé de composés sulfureux, limitent le nombre de gaz d'échappement pour lesquels on peut les employer.

Une technique brevetée de récupération de NO_x sous forme de nitrate d'ammonium, provenant des gaz d'échappement de traitements chimiques, règle le rapport moléculaire de NO et de NO_2 à 1, par oxydation ou réduction de NO en NO_2 , ou par addition de NO_2 dans le gaz d'échappement et de NO_x dans une solution ammoniacale.⁵⁹

Les chercheurs de la Standard Oil Company ont mis au point une technique de réduction catalytique qui réduit 98 à 100 pour-cent du NO_x en azote et en oxygène, par utilisation de catalyseurs très fondants tels que oxydes métalliques, alcalins, silicates métalliques alcalins, oxydes métalliques de terre alcaline ou silicates métalliques de terre alcaline, ou un mélange de ceux-ci. Cette technique est efficace à une température s'étalant entre 973 et 1 373 K.

4.2.2.4 Autres Techniques de Contrôle de NO_x Généralement Applicables --

Des tamis moléculaires peuvent être obtenus dans le commerce depuis quelques temps; ils semblent être bien plus efficaces dans l'adsorption

du NO_x des gaz résiduaire que le gel de silice.^{45,46} (Le gel de silice est probablement plus résistant aux acides que les zéolites). Le NO_x absorbé et désorbé, soit sous forme de NO_x enrichi, soit sous forme d'acide nitrique par déplacement avec de l'air chaud ou de la vapeur, est renvoyé à l'usine d'acide nitrique.

L'acide sulfurique absorbe spontanément un mélange 50-50 de NO et de NO_2 ; cependant, de l'eau contenue dans le gaz résiduaire dilue l'acide, et la ré-concentration rend l'absorption de l'acide très coûteuse . De l'acide nitrique concentré absorberait du NO aussi bien que le mélange 50-50 de NO et NO_2 mais, là encore, l'eau contenue dans le gaz dilue l'acide; l'absorption par 20 à 35 pour-cent d'acide nitrique, suivie d'une régénération de l'acide pollué avec de l'oxygène, a été proposée.⁴⁷

Les émissions provenant de réservoirs de stockage et de concentration d'acide nitrique, peuvent être recueillies et renvoyées dans la charge à traiter, grâce à un système de récupération de vapeur en acier chromé. La sorption de NO_x dans les gaz d'échappement de traitements chimiques par des résines échangeuses d'ions semble être prometteuse et nécessite de plus amples études.⁶⁰ Très souvent, les émissions sont éliminées par incinération, ce qui réduit le contenu en NO_x de 75 à 90 pour-cent.⁶¹ L'incinération est une technique de réduction non-catalytique: Le NO_x est réduit en N_2 lorsque du combustible est ajouté, dans une quantité supérieure d'au moins 10 pour-cent de la quantité présente de NO_x et d'oxygène. Cette technique a été utilisée avec succès pour l'oxydation organique et les nitrations.

La dilution de gaz résiduaire contenant du NO_x , dans la cheminée

avec de grosses quantités d'air, rend l'effluent moins visible, augmente également la vitesse dans la cheminée, ce qui augmente la hauteur effective de la cheminée et donc, diminue les concentrations de NO_x au niveau du sol. La totalité des émissions de NO_x n'est pas réduite par la dispersion de la cheminée, mais seulement étendue sur une plus grande surface.

4.2.2.5 Techniques de Contrôle de NO_x Applicables dans Certains Cas --

Dans l'industrie du verre, les modifications tendant à la réduction des températures de flamme ne semblent pas applicables, du fait que des températures de flamme élevées sont nécessaires pour chauffer la charge jusqu'à 1 700 ou 1 830 K. Une opération avec un excès d'air pourrait diminuer les niveaux de NO_x , tout en maintenant ou élevant la température, mais cela demanderait des systèmes de contrôle plus perfectionnés. Des contrôles automatiques et des modifications de la position des brûleurs sont des techniques satisfaisantes pour la réduction du NO_x . D'autres mesures de contrôle, spécifiques à la fonte du verre, sont les suivantes :

1. Minimiser le nombre de points chauds dans le four. Des changements de quelques minutes dans le temps de résidence, dans des zones à température très élevée, peuvent affecter considérablement les émissions de NO_x (Tableau 4-6).
2. Utiliser une cuve à foyer placé en extrémité, possédant un gros brûleur unique et une longue voie de cheminement de la flamme. Une

longue et lumineuse flamme produit moins de NO_x qu'une petite flamme intense.

3. Utiliser un chauffage électrique pour favoriser l'élévation de la température ou la production. Il est préférable pour les verres couleur, et tend à allonger la durée de vie de la matière réfractaire. Il réduit les émissions de NO_x au point que les combustibles soient déplacés, mais transfèrent le problème des émissions à la centrale électrique. Un appareil de fusion entièrement électrique demande moins de frais initiaux que les appareils classiques.⁶³ Cependant, le facteur coûts ne penche pas complètement en faveur du chauffage électrique, si ce n'est comme élément de renfort; l'énergie électrique est en effet plus coûteuse que le mazout dans la majorité des régions, bien qu'elle soit efficace sur 75 pour-cent des émissions, tandis que le mazout ne l'est que sur 15 à 20 pour cent.⁶⁴

Deux récentes techniques d'élimination du NO_x dans les gaz de four à coke ont été décrites. La première utilise un catalyseur CO-MO dans une hydrogénation sélective d'acétylène et l'élimination de NO_x . Cette technique réduit les émissions de 33 à 99 pour-cent, selon la concentration initiale de NO_x dans les gaz.⁶⁵ La seconde technique à recours à des filtres de décharges électriques, à balais, pour enlever le NO_x contenu dans les gaz de fours à coke. Des performances de 93 pour-cent ont été rapportées.⁶⁶

Tableau 4-6. TEMPS DE FORMATION DU NO DANS UN GAZ
CONTENANT 75% D'AZOTE ET 3% D'OXYGENE. ⁶²

Température, K	Temps nécessaire à former 500 ppm de NO, seconde	Concentrations de NO au niveau d'équilibre, ppm
1 580	1 370	550
1 810	16,2	1 380
2 030	1,10	2 600
2 250	0,117	4 150

REFERENCES

1. "Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources." U.S. Dept. of Health, Education, and Welfare, National Air Pollution Control Administration Publication No. AP-67, Mars 1970.
2. Sensenbaugh, J.D. and J. Jonakin, "Effect of Combustion Conditions on Nitrogen Oxide Formation in Boiler Furnaces." (ASME Paper 60-WA-334). Presented at the American Society Mechanical Engineers Meeting, 27 Novembre - 2 Décembre, 1960, 7 p.
3. Duprey, R.L., "Compilation of Air Pollutant Emission Factors." National Center for Air Pollution Control. Durham, N.C. PHS Publication Number 99-AP-42, 1968, 67 p.
4. Gaswirtschaft 1970.
5. Mineralölwirtschaftsverband 1970.
6. Statistisches Bundesamt.
7. Bartok, W. et al. "Systems Study of Nitrogen Oxide Control Methods from Stationary Sources." NAPCA Contract No. PH-22-68-55, Interim Status Report, 1 Mai, 1969.
8. Chaikivsky, M. et C.W. Siegmund, "Low-Excess-Air Combustion of Heavy Fuel-High Temperature Deposits and Corrosion." J. Engr. Power, 87(4):379-388, Octobre 1965.
9. "U.S. Automotive Domestic Control-Heating Equipment in Use, 1959-1967." Dans: Petroleum Facts and Figures, 1967 ed., New York, American Petroleum Institute, 1967, p. 181.
10. Dante, C. , NO_x formation in "Industrial Combustion" Présenté devant le 1er Congrès du Comité de Chimie de la combustion de la Fondation Internationale de Recherches sur la Combustion, 17 Mai 1970, à Paris.
11. Barnhart, D.H. et E.K. Diehl, "Control of Nitrogen Oxides in Boiler Flue Gases by two-Stage Combustion." J. Air Pollution Control Assoc., 10(5):397-406, Octobre 1960.
12. Bartok, W et al. "Systems Study of Nitrogen Oxides Control Methods for Stationary Sources." Esso Research and Engineering Co. under NAPCA Contract PH-22-68-55. In press. U.S. Department of Commerce. National Bureau of Standards, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Virginia 22151, 1970.
13. Fernandez, J. M., J. D. Sensenbaugh, and D.G. Peterson, "Boiler Emissions and Their Control." Presented at Conference on Air Pollution Control, Mexico City, 28 Avril, 1966.

14. Andrews, R. L., C. W. Siegmund, et D.G. Levine, "Effect of Flue Gas Recirculation on Emissions from Heating Oil Combustion." Paper presented at 61st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, St. Paul, Minn. Juin 1968.
15. Bienstock, D., R. L. Amsler, et E. R. Bauer, "Formation of Oxides of Nitrogen in Pulverized Coal Combustion." J. Air Pollution Control Assoc. , 16:442-445, Août 1966.
16. Sensenbaugh, J. and J. Jonakin, "Effect of Combustion Conditions on Nitrogen Oxide Formation in Boiler Furnaces." (ASME Paper No. 60-WA-334). Presented at the American Society Mechanical Engineers Meeting, 27 Novembre - 2 Décembre, 1960. 7 p.
17. Novobilski, J.A., "Top Steam Plant Performance Depends on Good Test and Results Program." Combustion, 38(8):10-15, Février 1967.
18. Chaikivsky, M. et C.W. Siegmund, "Low Excess-Air Combustion of Heavy Fuel-High Temperature Deposits and Corrosion." J. Engr. Power, 87(4):379-388, Octobre 1965.
19. Documentation privée de E. W. Munson. Santa Cruz County United Air Pollution Control District. Salinas, Calif., 9 Mai, 1969.
20. Kaiser, E.R., "Incinerators to Meet New Air pollution Standards." In: Proceedings of the Mid-Atlantic Section, Air Pollution Control Association, 20 Avril, 1967.
21. Andrews, E. L., C. W. Siegmund, et D. G. Levine, "Effect of Flue Gas Recirculation on Emissions from Heating Oil Combustion." Presented at 61st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, St. Paul, Minn., Juin 1968.
22. Bartok, W. et al. "Systems Study of Nitrogen Oxides Control Methods for Stationary Sources." Esso Research and Engineering Co. under NAPCA Contract PH-22-68-55. Publié prochainement. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Virginia 22151, 1970.
23. Kopa, R. D. et al. "Exhaust Gas Recirculation as a Method of NO Control in an Internal Combustion Engine." (APCA Paper No. 60-72). x
24. Nicholls, J.E., I.A. El-Messin, et H.K. Newhall, "Inlet Manifold Water Injection for Control of Nitrogen Oxides-Theory and Experiment (SAE Paper No. 690018). Wisconsin University. Presented at Automotive Engineering Congress and Exposition, 1969 Annual Meeting, Detroit, 13-17 Janvier, 1964, 10p.
25. Blakeslee, G.E., Burbach, H.E., "Techniques for Controlling NO Emissions from Steam Generators." APCA, 1972 annual meeting. x

26. Barnhart, D. H. et E. K. Diehl, "Control of Nitrogen Oxides in Boiler Flue Gases by two-Stage Combustion." J. Air Pollution Control Assoc., 10(5):397-406, Octobre 1960.
27. Fernandez, J. M., J. D. Sensenbaugh, et D.G. Peterson, "Boiler Emissions and Their Control." Presented at Conference on Air Pollution Control, Mexico City, 28 Avril, 1966.
28. "Low Pollution Oil Burner Developed by Gulf Canada." Oilweek (Calgary, Canada), 21(46):22, 24-25, 4 Janvier, 1971.
29. Jonke, A. A., E. L. Carls, R. L. Jarry, et al. "Reduction of Atmospheric Pollution by the Application of Fluidized-Bed Combustion." Argonne National Laboratory Final Report on AEC Contract W-31-109-ENG-38, Rept. ANL/ES-CEN-1002, 1970.
30. Jonke, A. A., G.J. Vogel, L. J. Anastasia, et R. L. Jarry, "Work Plan for Continuation of the Project Reduction of Atmospheric Pollution by the Application of Fluidized-Bed Combustion." Argonne National Laboratory, AEC Contract W-31-109-ENG-38, Avril 1971.
31. Hammons, G. A., et A. Skopp, "NO_x Formation and Control in Fluidized Bed Coal Combustion Processes." x American Society of Mechanical Engineers, preprint, 1971. (Presented at American Society of Mechanical Engineers, Winter Annual Meeting, Washington, D.C., 1971, paper No. 71-WA/APC-3).
32. Jonke, A.A., E. L. Carls, G. J. Vogel, et al. "Reducing Pollution from Fossil Fuel Combustion." Instr. Control Systems, 44(7):95-98, Juillet 1971.
33. Heinsohn, Robert J., et Philip M. Becker, "Flames, Ions, and Electric Fields." American Society of Mechanical Engineers, preprint, 1970. (Presented at American Society of Mechanical Engineers, Winter Annual Meeting, 1970, Paper No. 70-WA/FU-4).
34. Zinn, R. E., C. R. Lamantia, et W.R. Niessen, "Total Incineration." American Society of Mechanical Engineers, Proceedings of the National Incinerator Conference, Cincinnati, Ohio, 1970.
35. Imamura, Sadao, "Small Incinerator of the Combustor Type." Fuel and Combustion (Japan), 38(11):65-70, Nov. 1971.
36. "Control of SO₂ in Low-Pressure Heating Boilers by an Additive." J. Inst. Fuel, 42(337):67-74, Fev. 1969.
37. Saunders, E. et al. "The Recovery of Nitric and Sulfuric Acids from Flue Gases." Presented at American Institute Chemical Engineers Symposium, Cleveland, 5 mai, 1964.

38. Pearson, J. L., G. Nonhebel, et P. H. N. Ulander, "The Removal of Smoke and Acid Constituents from Flue Gases by a Non-Effluent Water Process." J. Inst. of Fuel, 8(39):119-156, Février 1935.
39. Plumley, A. L. et al. "Removal of SO₂ and Dust from Stack Gases." Proceedings American Power Conference, 29:592-614, 1967.
40. McLaughlin, J.F. et J. Jonakin, "Operating Experience with Wet Dolomite Scrubbing." Presented at 62d Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New York, 22-26 Juin, 1969.
41. Bartok, W. et al. "Systems Study of Nitrogen Oxide Control Methods for Stationary Sources." NAPCA Contract PH-22-68-55, Interim Status Report, 1er Mai, 1969.
42. Anderson, H. C. et C. D. Keith, "Method of Purifying Gases Containing Oxygen and Oxides of Nitrogen." (Englehard Industries, Inc., U.S. Patent No. 3, 008, 796). Official Gazette U.S. Patent Office, 772(2):507, 14 Novembre, 1961.
43. Nonnenmacher, H. et K. Kartte, "Selective Removal of Oxides of Nitrogen from Gas Mixtures Containing Oxygen." (Badische Anilin- & Soda-Fabrik, U.S. Patent No. 3, 279, 884). Official Gazette U.S. Patent Office, 831(3):1190, 18 Octobre, 1966.
44. Schmidt, K. H. et V. Schulze, "Removal of Nitrogen Oxides from Gases by Catalytic Reduction to Nitrogen." (Zerfahren zur Entfernung von Stick-oxyden auf Gasen durch Katalytische Reduction der Selben zu Stickstoff) (Hamburger Gaswerke G.m.b.H., German Patent No. 1, 259, 298). Patent-blatt, 88(4):451, Janvier, 1968.
45. Sandaresan, B. B. et al. "Adsorption of Nitrogen Oxides from Waste Gas." Environ. Sci. Technol., 1:151-156, Février, 1967.
46. Sandaresan, B. B. et C. I. Harding, "Methods of Recovering Gases and Vapors." (Nitram Chemicals, Inc., Wilson-Toomer Div. of the Emhart Corp., and the Univ. of Florida, U.S. Patent No. 3, 389, 961). Official Gazette U.S. Patent Office, 851(4):1058, 25 Juin, 1968.
47. Janicyck, W. et al. "New Prospects in Nitric Acid Technology." Przemysl Chem., 46(1):28-31, 1967.
48. Streight, H. R. L., "Reduction of Oxides of Nitrogen in Vent Gases." Can. J. Chem. Eng., 36(1):3-11, Février 1958.
49. Documentation privée
50. Jentzsch, W., E. Vollmerhaus, et M. Haeberle, "Experience with 'Modified Ejector Scrubbers' for Removal of Air Pollutants in Batch Processes." International Union of Air Pollution Prevention Associations, presented at International Clean Air Congress, Washington, D.C., Déc. 1970.

51. Gerstle, R. W. et R. F. Peterson, "Atmospheric Emissions from Nitric Acid Manufacturing Processes." National Center for Air Pollution Control. Cincinnati, Ohio. PHS Publication No. 999-AP-27, 1966, 89 p.
52. Gerstle, R. W. et R. F. Peterson, "Control of Nitrogen Oxide Emissions from Nitric Acid Manufacturing Processes." Air Eng., 9:24-28,34, Avril 1967.
53. Anderson, H. C., W. J. Green et D. R. Steele, "Catalytic Treatment of Nitric Acid Tail Gas." Ind. Eng. Chemic., 53:199-204, Mars 1961.
54. Hunter, J. B., "Platinum Catalysts and Air Pollution Control." S. African Mining Eng. J. (Johannesburg), 79(3916):438-440, Février 23, 1968.
55. Anderson, H. C., P. L. Romeo, et W. J. Green, "New Family of Catalysts for Nitric Acid Tail Gases." Nitrogen, 50:33-36, Nov.-Déc. 1967.
56. Decker, L., "Incineration Technique for Controlling Nitrogen Oxides Emissions." Presented at the 60th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Cleveland, 11-16 juin, 1967.
57. Anderson, H. C. et W. J. Green, "Method of Purifying Gases Containing Oxygen and Oxides of Nitrogen." (Englehard Industries, Inc., U.S. Patent No. 2, 970, 034). Official Gazette U.S. Patent Office, 762(5):969, 13 Janvier, 1961.
58. Newman, D.J. et L.A. Klein, "Apparatus for Exothermic Catalytic Reactions." (Chemical Construction Corp., U.S. Patent No. 3, 443, 910). Official Gazette U.S. Patent Office, 862(2):514, 13 Mai, 1969.
59. Schmitt, K., W. Ester, H. Heumann, et H. Pauling, "Nitrogen Oxide Conversion." U.S. Patent No. 3, 453, 071, 1 Juillet, 1969.
60. Plekhotin, V. F., A. P. Kitts, et S.S. Gavlovskaya, "Dynamics of Sorption of Nitrogen Oxides by AV-17 and EDE-10P Anion Exchange Resins." J. Appl. Chem., (USSR), 42(7):1410-1413, Juillet 1969.
61. Russo, R. S. NAAP Pollution Advisory Committee Meeting, Newport Army Ammunition Plant, Newport, Inc., January 30, 1969. National Air Pollution Control Administration, Washington, D.C., 13 Février, 1969.
62. "Boilers, Heaters, and Steam Generators." Dans: Air Pollution Engineering Manual, Danielson, J.A. (ed.). National Center for Air Pollution Control, Cincinnati, Ohio. PHS Publication No. 999-AP-40, 1967, p. 540.
63. Documentation privée.
64. Peckham, G. W., "New Electric Furnace Reduces Melting Costs." Glass Ind., 43:552-553, 568, 573-574, Octobre 1962.

65. Slugocki, E., "Catalytic Hydrogenation of Acetylene and Nitrogen Oxides in Coke Gas." *Przemysl Chem.*, 48(2):85-87, Fév. 1969.
66. Kipot, N. S., A. I. Brodovich, et V. M. Zaychenko, "Brush Discharge Filters Used for the Removal of Nitric Oxide from Coke Oven Gas." *Koks I Khim.*, 5:31-34, 1971.

5. FACTEURS D'EMISSION POUR LES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE

Un facteur d'émission est une moyenne statistique du taux auquel les polluants sont émis par la combustion (ou le traitement) d'une quantité donnée de matière. (Ces facteurs peuvent être basés sur un autre paramètre significatif, tel que le nombre de kilomètres parcouru par un véhicule.) Pour déterminer chaque facteur, on recueille des données valides d'une source ou d'un groupe de sources, en même temps que des informations sur les procédés de traitement utilisés, et on les met en tableau. On sélectionne soit une moyenne, soit une gamme de valeurs.

Certains facteurs d'émission sont basés sur des données limitées; d'autres encore, sur des données extensives, fixes. Il est donc important que la précision des données soit évaluée avant d'utiliser le facteur pour l'estimation d'émissions.

En général, les facteurs d'émission pour les polluants de l'air contenant des oxydes d'azote ne sont pas des indicateurs précis, quelque soit le procédé, et bien que tous les détails concernant ce procédé soient connus. Ils sont plus valides lorsqu'ils sont appliqués à plusieurs procédés.

Les facteurs d'émission donnés dans le Tableau 5-1 sont ceux de sources non contrôlées, sauf indication contraire.

Tableau 5-1. TAUX D'EMISSIONS NON CONTROLEES PAR DES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE.¹

Type de source d'émission	Taux d'émission (g/kg) ¹
SOURCE STATIONNAIRE DE COMBUSTION DE CARBURANT	
Houille grasse:	
Haut-fourneau plus gros que 30 MJ/s	
Général	9,0
Base humide	15,0
Base sèche	9,0
Avec cyclone	27,5
Fourneau de 3 à 30 MJ/s	7,5
Fourneau de moins de 3 MJ/s	3,0
Appareil à allumage manuel	1,5
Charbon anthracite	
Fourneau à base sèche	9,0
Chargeur à alimentation par en-dessus.	
Fourneau de moins de 3 MJ/s	3,0
Fourneau de plus de 3 MJ/s	7,5
Appareil à allumage manuel	1,5
Mazout	
Centrale électrique kg/m ³	12,6
Appareil industriel/commercial	
Résidu brûlé tangentiellement kg/m ³	4,8
Résidu brûlé horizontalement kg/m ³	9,6
Distillat brûlé tangentiellement kg/m ³	4,8
Distillat brûlé horizontalement kg/m ³	9,6
Appareil domestique kg/m ³	1,4
Gaz naturel	
Centrale électrique kg/1000m ³	6,2
Chaudière de traitement industriel	
de moins de 370 KW kg/1000m ³	1,9
de plus de 5 600 KW.....kg/1000m ³	3,7
Appareil de chauffage domestique kg/1000m ³	0,8
Appareil de chauffage commercial kg/1000m ³	1,6
Turbine à gaz kg/1000m ³	3,2
Moteur à gaz	
Production de mazout et gaz kg/1000m ³	12,3
Usine de gaz.....kg/1000m ³	68,9
Raffinerie.....kg/1000m ³	70,5
Oléoduc kg/1000m ³	116,9

Voir note en fin de tableau

Tableau 5-1. suite TAUX D'EMISSIONS NON CONTROLEES PAR DES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE.¹

Type de source d'émission	Taux d'émission (g/kg) ¹	
Gaz de pétrole liquéfié (GPL):		
Fourneau de traitement industriel		
Butane	kg/m ³	1,45
Propane	kg/m ³	1,35
Fourneau domestique		
Butane	kg/m ³	0,72
Propane	kg/m ³	0,72
Fourneau commercial		
Butane	kg/m ³	1,2
Propane	kg/m ³	1,2
Bois et écorce		5,0
ELIMINATION DE DECHETS SOLIDES		
Incinérateur de rebuts:		
Chambres multiples d'inc. municipal		
Sans chambre de décantation ni système de vaporisation d'eau ...		1,0
Avec chambre de décantation et système de vaporisation d'eau ...		1,0
Industriel/commercial		
Chambres multiples		1,5
Chambre unique		1,0
Sous système de contrôle		5,0
Alimenté par cheminée		1,5
Alimentation modifiée par cheminée		5,0
Chambre unique d'appareil domestique		
Sans brûleur primaire		0,5
Avec brûleur primaire		1,0
Pathologique		1,5
Incinérateur de carrosseries automobiles:		
Sans système de contrôle	kg/voiture	0,045
Avec brûleur de post-combustion.....	kg/voiture	0,009
Brûleur cônique:		
Déchets municipaux		2,5
Bois		0,5
Combustion à ciel ouvert		
Déchets municipaux		3,0
Pièces d'automobiles		2,0
Déchets d'horticulture		
Combustion agricole en plein champ		1,0
Déchets et pourriture de paysages naturels.....		1,0
Bois		1,0

Voir note à la fin du tableau

Tableau 5-1. suite TAUX D'EMISSION NON CONTROLEES PAR DES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE.¹

Type de source d'émission	Taux d'émission (g/kg) ¹
SOURCE MOBILE DE COMBUSTION	
Véhicule à moteur à essence	kg/m ³ 21,0
Diesel	
Camion ou autobus	kg/m ³ 44,3
Locomotive.....	kg/m ³ 9,0
Avions:	
Ventilateur à turbine	
Avion géant	kg/moteur-LTO 2,7
Longue portée.....	kg/moteur-LTO 2,3
Portée moyenne.....	kg/moteur-LTO 3,2
Turbo-réacteur centrifuge	kg/moteur-LTO 2,3
Turbo-propulseur.....	kg/moteur-LTO 2,3
Arbre à turbine	kg/moteur-LTO 0,27
Piston	
Transport	kg/moteur-LTO 0,18
Lumière	kg/moteur-LTO 0,09
Bateau:	
A vapeur	
en route	kg/km 1,13
au mouillage.....	kg/jour 90,7
A moteur	
en route	kg/km 0,34
au mouillage	kg/jour 22,7
INDUSTRIE CHIMIQUE	
Fabrication d'acide adipique (oxydation de cyclohexanol)	
Cyclohexanone.....	6,0
Fabrication d'explosifs:	
TNT	
Réacteur de nitration	80,0
Concentrateur d'acide nitrique	0,5
Minérateur d'eaux rouges.....	3,0
Nitrocellulose	
Cuve de réacteur	6,0
Concentration d'acide sulfurique	14,5

Voir note à la fin du tableau

Tableau 5-1. suite TAUX D'EMISSION NON CONTROLEES PAR DES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE.¹

Type de source d'émission	Taux d'émission (g/kg) ¹
Fabrication d'acide nitrique:	
Oxydation d'ammoniaque	
Ancienne usine	28,5
Nouvelle usine	1,0-3,5
Concentration d'acide nitrique	
Ancienne usine	2,5
Nouvelle usine	0,1
Fabrication d'acide terephthalique	6,5
INDUSTRIE ALIMENTAIRE ET AGRICOLE	
Torréfaction du café	
Torréfacteur direct	0,05
Torrefacteur indirect	0,05
Fabrication de fertilisant au nitrate	
Granulateur	0,45
Granulateur à séchoir et refroidisseur	1,5
Brûlage de canne à sucre en plein champ.....g/m ²	3,4
INDUSTRIE METALLURGIQUE	
Cokéfaction:	
Chargement	0,015
Cycle de cokéfaction	0,005
Fonderie d'acier:	
Fonte à l'arc électrique	0,1
Fonte à four à sole	0,005
INDUSTRIE DE PRODUITS MINERAUX	
Fabrication de briques:	
Galvanisation et combustion au gaz	0,3
Galvanisation et combustion au mazout.....	0,65
Galvanisation et combustion au charbon	0,75

Voir note à la fin du tableau

Tableau 5-1. suite TAUX D'EMISSION NON CONTROLEES PAR DES SOURCES D'OXYDES D'AZOTE.¹

Type de source d'émission	Taux d'émission (g/kg) ¹
INDUSTRIE PETROLIERE	
Raffinerie de pétrole:	
Chaudière et réchaud de traitement	
Combustion au mazout g/m ³	8274
Combustion au gaz g/m ³	3,7
Craqueur catalytique fluid (charge nouvelle).....g/m ³	180
Craqueur catalytique à couche mobile (charge nouvelle).....g/m ³	14,3
Moteur de compresseur à combustion interne. g/m ³	14,4

¹ Les unités autres que g/kg sont données après chaque donnée, immédiatement devant les valeurs numériques de taux non contrôlés, lorsque des taux contrôlés sont connus, ils sont classés selon le type de contrôle employé.

REFERENCE

1. "Compilation of Air Pollutant Emission Factors." U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, Office of Air Programs, Research Triangle Park, N.C., AP-52, 1972.